Ueber

Oxydations- und Reduktionsketten,

nebst einem Beitrag zur

Sauerstoffkatalyse der schwefligen Säure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt

von

Karl Friedrich Ochs
aus Ludwigshafen a/Rhein

Göttingen 1895.
Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei
(W. Fr. Kästner).

Ueber

Oxydations- und Reduktionsketten,

nebst einem Beitrag zur

Sauerstoffkatalyse der schwefligen Säure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt

von

Karl Friedrich Ochs

aus Ludwigshafen a/Rhein.

Göttingen 1895.

Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei

(W. Fr. Kästner).

Meinen lieben Eltern

dankbar gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0030

Die nachstehende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium des Herrn Professor Georg W. A. Kahlbaum in Basel in der Zeit vom April 1893 bis zum Juli 1894 ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer für das wohlwollende Interesse, das er mir bei Ausführung der Arbeit stets entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Reaktionsbeschleunigung chemischer Vorgänge durch Zusatz scheinbar indifferenter Stoffe ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen und es ist ein Verdienst von Arrhenius die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von dem elektrischen Leitvermögen in dem Sinne festgestellt zu haben, dass sich das Gesetz ergab: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist direkt proportional dem elektrischen Leitvermögen [1]).

Bei praktischer Prüfung des theoretisch vorhergesehenen Gesetzes ergab es sich, dass es nur zum Theile gültig sei und es wurde dahin eingeschränkt, dass die Reaktion „störungsfrei" verlaufen müsse. Genügende Uebereinstimmung von Theorie und Experiment wurde deshalb nur gefunden, wo es sich um chemische Vorgänge, wie den Zerfall der Ester in Säure und Alkohol durch anfänglich zugesetzte Säuren (H_2SO_4, HCl), ferner Inversion des Rohrzuckers [2]) und ähnliche Vorgänge handelte [3]).

Als Beispiele seien hier erwähnt:

Die Katalyse des Methyl- und Aethylacetats [4]), die durch anfänglich zugesetzte Säuren je nach deren relativen Leitvermögen d. i. ihrem Dissociationsgrade beschleunigt wird, während sie sich

---

1) Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, II. Band 1893. Chemische Energie (Energetik) pag. 649 u. folgende.

2) Sv. Arrhenius, Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren. Z. f. ph. Ch. 1889 Bd. 4 pag. 226.

3) Ostwald, Oxydations- und Reduktionsvorgänge. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 126.

4) Nernst, Theoretische Chemie pag. 434 u. folgende. W. Hecht, M. Conrad und C. Brückner, Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten. Ueber die Geschwindigkeit der Aetherbildung. Z. f. ph. Ch. 1889 Bd. 4 pag. 273, 631; 1890 Bd. 5 pag. 289; 1891 Bd. 7 pag. 274, 283. Konowalow, Ueber die Bildung und Zersetzung der Ester. Z. f. ph. Ch. 1887 pag. 63; 1888 pag. 6, 380 und andere.

bei Anwesenheit von Neutralsalzen infolge Zurückdrängens der Dissociation im allgemeinen vermindert[1]). Als spezieller Fall solcher Vorgänge kann die Autokatalyse[2]) gelten, wobei die entstehende Säure die katalytische Wirkung übernimmt. Ferner gehören hieher Reaktionen[3]) wie z. B.

$$HBrO_3 + 6HJ = HBr + 3H_2O + 3J_2$$
$$HClO_3 + 6HJ = HCl + 3H_2O + 3J_2$$

die durch Zusatz von Säuren wie HCl, H_2SO_4, u. s. w. stark beschleunigt werden.

Doch giebt es eine Reihe von katalytischen Erscheinungen, die mit Hilfe des obigen Gesetzes keine genügende Erklärung finden können[4]). — Wenn beispielsweise Binnecker[5]) fand, dass Cadmiumsulfat bei der Oxydation der schwefligen Säure durch den Sauerstoff der Luft eine beschleunigende Wirkung äussert, während dasselbe Sulfat bei der Oxydation von Jodwasserstoff durch Bromsäure verzögernd wirkt, dagegen z. B. Eisen- und Mangansalze beschleunigend wirken[6]), so ist eine Erklärung mit Hilfe obigen Gesetzes unzureichend. Ferner vermag es nicht zu erklären, weshalb die Oxydation von schwefliger Säure durch Luft bei anfänglich reinem Wasser fast doppelt so rasch vor sichgeht[5]), als wenn von vorneherein verdünnte Schwefelsäure angewendet wird, die bei den Eingangs erwähnten Fällen durch Vermehrung der Leitfähigkeit stets die Reaktion beschleunigte. Ebenso unerklärbar bleiben die Reaktionsbeschleunigungen, die bei der Oxydation der schwefligen Säure durch Luft bei Gegenwart von Metallsalzen stattfinden, wobei die betr. Metallsalze als sogenannte Sauerstoffüberträger wirken.

Es lag deshalb die Vermutung nahe, dass bei katalytischen

---

1) Sv. Arrhenius, Einfluss der Neutralsalze auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Aethylacetat Z. f. ph. Ch. 1887 pag. 110.

2) Nernst, Theoretische Chemie pag. 449 u. die dortigen Litteraturangaben.

3) Ostwald, Oxydations- und Reduktionsvorgänge. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 126. Meyerhoffer, über beschleunigende und verzögernde Wirkungen. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 586. O. Burkhard, Ueber die Oxydation des Jodwasserstoffes durch die Sauerstoffsäuren der Salzbildner. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 796.

4) Ostwald, Energetik pag. 515. Ostwald, Referat: Ueber Sauerstoffüberträger von Loth. Meyer. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 347. Loth. Meyer, Grundzüge der theor. Chemie pag. 200 § 123, 1890.

5) Binnecker, Ueber verschiedene Metallsalze als Sauerstoffüberträger an schweflige Säure. Inaug. Diss. Tübingen 1887.

6) Ostwald, Oxydations- und Reduktionsvorgänge. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 126. Meyerhoffer, über beschleunigende und verzögernde Wirkungen. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 586.

Erscheinungen der letztgenannten Art, wo es sich um Oxydationen (bez. Reduktionen) chemischer Stoffe handelte noch ein anderer Faktor eine Rolle spielen müsse.

Es ist natürlich möglich, dass hier und bei verwandten Erscheinungen eine Art von Auslösung mitwirkt, doch dürfte es nicht uninteressant sein, von energetischem Standpunkte aus, auf welchen wir uns in folgendem stellen wollen, einer Lösung der schwebenden Frage näherzutreten.

Von den beiden Energiefaktoren könnte es, da der Capacitätsfaktor [1]) stets unverändert bleibt, nur der Intensitätsfaktor, das Potential, sein. Dieses müsste sich also, wenn eine Reaktionsbeschleunigung vorliegt dahin ändern, dass durch Zusatz eines scheinbar indifferenten Stoffes eine Erhöhung veranlasst wird.

Die Möglichkeit und die Bedingungen einer Potentialerhöhung d. i. einer Potentialtransformation durch die Gegenwart eines Stoffes, den wir stets unverbraucht aus der Reaktion zurückerhalten, soll uns eine eingehende theoretische Betrachtung wahrscheinlich machen und durch zahlengemässe Belege wird sich die Grösse derselben feststellen lassen. Da es sich nun in Bezug auf letztere um die Messung der Potentialgrösse der chemischen Energie handelt, so wurde, obwohl noch andere Wege offen stehen, als relativer Masstab hiefür die Messung des elektrischen Potentials (der elektromotorischen Kraft) gewählt, da diese einen direkten und leicht zugänglichen Massstab hiezu liefert [2]).

Die Potential-Messungen sollen also an elektrischen Combinationen von Oxydations- und Reduktionsstoffen vorgenommen werden und wir sind genöthigt, diese zunächst einer Betrachtung zu unterziehen.

---

1) Eine weitläufige Definition der Faktoren der chemischen Energie findet sich in Ostwald's Energetik pag. 500 u. folg. Wir haben hier die dort gegebene Nomenklatur benutzt.

2) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie pag. 545. Ostwald, Energetik pag. 789.

Oxydations- und Reduktionsketten.

Auf Veranlassung Ostwald's hat Bancroft die elektrischen Combinationen von Oxydations- und Reduktionsstoffen, wie solche bereits vorher von anderen Forschern gelegentlich, doch ohne eingehenderes Studium gebildet worden waren, einer systematischen Untersuchung unterzogen[1]). Indem wir uns hier mit dem Hinweis auf die Originalarbeit begnügen müssen, seien nur kurz die Gesetze angeführt, die Bancroft in Folge der Kenntniss der Flüssigkeitspotentiale aufstellen konnte. Dieselben sind folgende:

I. Die Combinationen sind durchweg additiv d. i. kennt man die Potentiale aller Oxydationsstoffe gegenüber einem einzigen Reduktionsstoff, und die Potentiale aller Reduktionsstoffe gegenüber einem einzigen Oxydationsstoffe, so lassen sich alle andern Potentiale mit geringen Abweichungen berechnen. (Gesetz der Addidivität.)

II. Säuren auf Seite der Oxydationsmittel erhöhen die elektromotorische Kraft, Alkalien erniedrigen sie. Reduktionsmittel verhalten sich umgekehrt[2]).

III. Das Potential ist unabhängig von den angewendeten Elektroden, falls diese praktisch nicht angegriffen werden. (Dabei wird vorausgesetzt, dass beiderseits gleiche Elektroden verwendet werden.)

IV. Die elektromotorische Kraft ist innerhalb sehr weiter Grenzen unabhängig von der Konzentration der Lösungen.

V. Die elektromotorische Kraft ist von der Natur des elektrolytischen Schliessungsbogens unabhängig[2]).

VI. Die elektromotorische Kraft ist von der Natur des indifferenten Jons unabhängig, d. i. elektropositive Stoffe, wie Natriumsulfit, Kaliumsulfit, Ammoniumsulfit etc. geben den gleichen Potentialwert, ebenso elektronegative, wie Ferrosalze mit verschiedenem Anion, Cuprisalze etc. Im ersten Falle ist das Kation indifferent, im zweiten das Anion. Eine Ausnahme findet statt, wenn es sich um complexe Jonen handelt. Beispiele hiefür sind die Cyanverbindungen des Eisens[3]).

VII. Das für unsere Zwecke wichtigste Gesetz ist das der

1) Ostwald, Energetik pag. 883. W. D. Bancroft, Ueber Oxydationsketten. Z. f. ph. Ch. 1892 Bd. 10 pag. 387.

2) An letzterer Stelle pag. 397.

3) Ostwald, Energetik, pag. 883 und folgende.

Mischungen, welches dahin lautet, dass in Gemischen von Oxydationsstoffen oder Reduktionsstoffen allein derjenige Stoff das Potential bestimmt, der den höchsten Werth ergiebt. Anders formulirt heisst dies, dass in einem Gemisch von elektronegativen Stoffen einerseits, und einem Gemisch elektopositiver Stoffe anderseits, die Gesammtpotentialdifferenz gegeben ist durch die Summe der beiden äussersten Glieder des elektronegativen und elektropositiven Gemisches [1]).

Vorgänge in Oxydations- und Reduktionsketten.

Die theoretische Deutung der Vorgänge in genannten Ketten gibt Ostwald [2]) kurz folgendermassen: Bei gewöhnlichen galvanischen Combinationen haben die Elektroden eine doppelte Aufgabe: 1) eine physikalische als Zu- und Ableiter der Elektrizität 2) eine chemische, indem sie sich an den Reaktionen betheiligen, was hauptsächlich auf Seite der Anode geschieht. Bei den Oxydations- und Reduktionsketten hat die Elektrode nur eine physikalische Aufgabe, während die Stromerzeugung in das Elektrolyt verlegt ist. Die Stromerzeugung selber kommt dadurch zu Stande, dass das Reduktionsmittel eine Tendenz [3]) zur Bildung neuer positiver Jonenladungen oder zur Vernichtung vorhandener negativer Jonenladungen besitzt, während das Oxydationsmittel sich umgekehrt verhält.

Da der Begriff „Tendenz“ zur Jonenbildung nichts anderes darstellt, als die Grösse des chem. Intensitätsunterschiedes eines Stoffes gegenüber einem anderen [4]), so ist er identisch mit dem Begriff: chem. Potential. Bringen wir einen Oxydationsstoff und einen Reduktionsstoff in demselben Raum zusammen, so dass ihre verschiedenen Tendenzen d. i. ihre verschiedenartigen Jonenladungen sich ausgleichen können, so reden wir von einem Ausgleich der chem. Potentiale. Trennen wir jedoch beide räumlich (unter Zwischenschaltung eines indifferenten [5]) Elektrolytes) und verbinden sie mit Zuhilfenahme zweier unangreifbarer Elektroden und einem metallischen Leiter, so findet der Ausgleich der Jonenladungen

---

1) Ostwald, pag. 891.

2) Ostwald, pag. 883.

3) Ostwald, Energetik pag. 789. Ostwald, Chem. Fernwirkung. Z. f. ph. Ch. 1992 Bd. 9 pag. 540.

4) Ostwald, Energetik pag. 562.

5) Aus praktischen Gründen nimmt man ein indifferentes Elektrolyt, obwohl es nach Gesetz V pag. 10 gleichgültig ist.

elektrisch statt, und wir reden von einem Ausgleich der elektrischen Potentiale. Diese sind also gleichwertig den chemischen, worauf ja gerade die Methode der **chem.** Potentialmessung durch **elektrische** beruht. Deshalb werden wir uns hauptsächlich statt des Begriffes „Tendenz zur Jonenbildung“ des Begriffes Potential als des unzweideutigsten bedienen [1]).

Was die Unangreifbarkeit der Elektroden betrifft, die eine Voraussetzung sein muss, wenn man den Elektroden nur eine physikalische Betheiligung zuspricht, so kann man bei Anwendung von Kohle- Platin- oder Goldelektroden diese fast in allen Fällen als erfüllt betrachten, obwohl es theoretisch nicht ganz der Fall ist [2]). Mit der einzigen Ausnahme von Chlor (resp. Königswasser) ist z. B. Platin in allen elektronegativen Stoffen mit sauerstoffhaltigem Anion unangreifbar, und auf anodischer Seite besteht die Angreifbarkeit nur in einer Sauerstoffpolarisation des Platins.

In wie weit sich deshalb die Elektroden an der Stromarbeit betheiligen, lässt sich an obengenannten Elektroden nicht recht klarstellen. Sehr anschaulich wird jedoch das Verhalten der Elektrode, wenn wir auf anodischer Seite eine Elektrode aus Silber oder besser Quecksilber verwenden. Hiezu diene folgendes Experiment:

Es wurde eine Combination hergestellt:

$$Pt\,Cr\,O_3 — KCl — Hg\,Sn\,Cl_2\,(HCl).$$

Diese entspricht völlig dem Typus der Oxydations- und Reduktionsketten. Es ist nur nötig den Spannungsunterschied von $Pt — Hg$ zu den von $Cr\,O_3 — Sn\,Cl_2\,(HCl)$ hinzuzuaddiren. Der völligen Gleichheit wegen könnte man jedoch auch die Combination $— Hg\,.\,Fe_2\,(SO_4)_3 — KCl — Hg\,Sn\,Cl_2\,(HCl) —$ wählen, was ohne belang für das Resultat des Versuches ist. Wichtig ist nur die Frage, ob Hg in $Sn\,Cl_2$ als „unangreifbar“ gelten kann. Diese Frage ist unbedingt zu bejahen, denn jede Elektrode muss als unangreifbar gelten — in Betracht kommt nur die Anode, also die im Reduktionsmittel stehende — deren Metall aus irgend einer Metallverbindung durch das Reduktionsmittel gefällt wird. Und Hg wird aus allen seinen Verbindungen mit irgend einem Anion durch $Sn\,Cl_2$ gefällt. Dass Hg bei Gegenwart von $Sn\,Cl_2$ selbst gegen die stärksten oxydativen Eingriffe geschützt, also „unangreifbar“ ist, lässt sich auch direkt beweisen. Bringt man zu Hg bei Gegenwart von $Sn\,Cl_2$ ein starkes Oxydationsmittel z. B. $Cr\,O_3$,

1) Ostwald, Energetik pag. 562.
2) Ostwald, Energetik pag. 992.

HNO_3, so wird, so lange $Sn\,Cl_2$ genügend vorhanden nur dieses oxydirt und Hg nicht im geringsten angegriffen. Damit ist aber die Unangreifbarkeit des Hg erwiesen.

Allgemein ausgedrückt heisst dies:

Jede Elektrode ist unangreifbar in einer Lösung, die stärker elektropositiv ist als die Elektrode selbst. — Obige Combination

$$Pt\,Cr\,O_3 - K\,Cl - Hg, Sn\,Cl_2\,(HCl)$$

resp. $Hg, Fe_2(SO_4)_3 - K\,Cl - Hg, Sn\,Cl_2\,(HCl)$

gehört demnach ohne Zweifel in die Kategorie Oxydations- und Reduktionsketten.

Die erstere wurde nun in den Kreis des Galvanometers mit hohem Graphitwiederstand eingeschaltet und circa 24 Stunden im Stromkreis gelassen. Die elektromotorische Kraft die ungefähr sein sollte

$$\Sigma \text{ von } Pt - Hg + Cr\,O_3 - Sn\,Cl_2\,(HCl) = 1{,}6 \text{ Volt}$$
$$\text{circa } 0{,}7\,^{1}) + 0{,}9\,^{2})$$

konnte nicht erreicht werden, sondern sank plötzlich auf den Werth 0,8 Volt. Die Gründe dieser Differenz vom eigentlichen Werte sind leicht ersichtlich. Sie finden sich trotz des hohen Graphitwiderstandes in dem Unterschiede der minimalen Oberfläche des Quecksilbers im Vergleich mit der einer platinirten Platinelektrode und anderseits in der ausserordentlichen Inkonstanz des $Sn\,Cl_2$ [3]). Auf die letztere soll noch später eingegangen werden.

Auf dem Werthe 0,8 Volt blieb die Combination sehr konstant — d. i. der Spannungsabfall ist ein konstanter — und sank im Verlauf des 24 stündigen Stromschlusses um kaum 0,1 Volt. Trotzdem war bis jetzt an der Quecksilberelektrode keine Aenderung zu bemerken. Das Metall hatte seinen Glanz noch bewahrt.

Nun wurde die Kombination unter geringerem Widerstande geschlossen. Nach Verlauf von mehreren Stunden, war der Glanz des Quecksilbers verschwunden und die Oberfläche mit feinem Quecksilberpulver bedeckt. Die geringfügige Menge des Quecksilberpulvers liess sich leicht durch Amalgamation eines (echten) Goldblattes nachweisen. Damit war bewiesen, dass die Elektrode sich unter gewissen Umständen an der Reaktion betheiligt hatte und nicht blos die Aufgabe hatte eine rein physikalische Rolle als Elektrizitätsleiter zu spielen.

---

1) Hiefür kann nur eine ungefähre Zahl angegeben werden.

2) Nach Bancroft. Z. f. ph. Ch. 1892 Bd. 10 pag. 394.

3) Dieselbe Stelle pag. 395.

Die Erklärung des Vorganges ist folgende:

Kurz nach Stromschluss tritt selbst bei grossem äussern Widerstande fast plötzlich Polarisation ein und zwar an beiden Elektroden. An der Kathode ($Pt\,Cr\,O_3$) ist dieselbe, wie bekannt, praktisch null. Es kommt also nur die Anode (Hg in $Sn\,Cl_2$) in Betracht. Die Polarisation oder besser gesagt der Wert des Spannungsabfalles wird hier durch zwei Punkte bedingt.

1) Da die elektromotorische Kraft ihren Sitz an der Oberfläche der Elektrode hat, also an der Berührungsfläche des Hg mit dem $Sn\,Cl_2$, wird in Folge der Stromarbeit d. i. der in der Zeiteinheit fliessenden Elektrizitätsmenge das der Elektrodenoberfläche zunächst befindliche $Sn\,Cl_2$ durch die Aufnahme der ankommenden OH, resp. bei Gegenwart von HCl, Chlorionen verbraucht. Daher kann es seine elektromotorische Kraft nicht mehr äussern und das Gesammtpotential muss geringer werden.

2) Da das elektropositive $Sn\,Cl_2$ durch Aufnahme der OH resp. Cl-ionen in eine Verbindung $Sn\,Cl_4$ übergeht, die elektronegativ ist, so tritt eine elektromotorische Gegenkraft auf. Chemisch ausgedrückt heisst dies: das Reduktionsmittel geht in ein Oxydationsmittel über, das die entgegengesetzte Wirkung äussert.

In Folge der Polarisation nach 1) also beruhend auf dem Verbrauch des $Sn\,Cl_2$ an der Berührungsstelle mit der Elektrode wird letztere — in unserem Falle das Hg genötigt, vorübergehend den Ueberschuss der entstehenden HO resp. Cl ionen aufzunehmen und geht — da es eben wegen des Fehlens von $Sn\,Cl_2$ seine Nichtangreifbarkeit verloren hat — in $Hg_2\,O$ resp. $Hg_2\,Cl_2$ über. Dieses vermag in Lösung zu gehen und wird durch einen rein sekundären Prozess durch das in Folge der Diffusion stets neu hinzutretende $Sn\,Cl_2$ chemisch als Quecksilberpulver gefällt. Die Elektrode Hg hatte sich also offenbar an der Stromarbeit beteiligt. Und diese Bedingung der chemischen Beteiligung der Elektrode war gegeben durch die Aufnahme der im Ueberschuss auftretenden Jonen, die nicht mehr von dem $Sn\,Cl_2$ in derselben Zeit aufgenommen werden konnten. Wenden wir diese Erfahrungen an der Quecksilberelektrode auf Platin (als Anode) an, so ergiebt sich folgendes:

Treten durch die Stromarbeit OH ionen an das Platin, so wird, da das Eingehen in eine chem. Verbindung unmöglich, wenigstens bis jetzt nicht erwiesen ist, das Platin nur polarisirt, indem zwei OH ionen sich umlagern in $H_2\,O$ plus molekularen O, welch' letzterer sich an der Elektrode anlagert d. i. occludiert wird.

Kommen Chlorionen an, was nur möglich ist bei Anwendung einer Flüssigkeit auf kathodischer Seite, die stärker elektronegativ als Chlor ist, so wird das Platin angegriffen und in $PtCl_4$ verwandelt. Da man es jedoch in den weitaus meisten Fällen nicht mit der Messung so übermässighoher Potentialwerte zu thun hat, so kann Platin praktisch als unangreifbar gelten. Theoretisch gilt es nur dann vollständig, wenn die Stromarbeit dermassen klein gewählt wird, dass das anwesende Reduktionsmittel die ankommenden OH oder Cl ionen stets rechtzeitig vernichten kann.

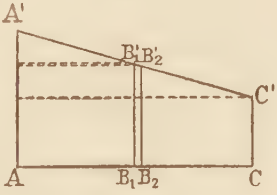
Während uns unsere oben benutzte Combination mit der Quecksilberelektrode einerseits die Frage nach der Betheiligung der Elektroden überhaupt zu beantworten gestattete, soll sie uns anderseits einen Uebergang bilden zu einer allgemeinen dynamischen Betrachtungsweise der Oxydations- und Reduktionsketten.

Wird zu einer Platinelektrode CrO_3 gegeben, so nimmt die erstere in Folge der direkten Berührung mit CrO_3 das Potential des CrO_3 an; wird anderseits zu einer Platinelektrode K_2SO_3 gebracht, so muss diese Elektrode das Potential des K_2SO_3 annehmen, genau so, wie Quecksilber in direkter Berührung mit Zink das Potential des Zinkes annimmt, nicht aber einen Mittelwert.

Wird deshalb die Potentialdifferenz $Pt\,CrO_3$ zu $Pt\,K_2SO_3$ unter Zwischenschaltung irgend eines Elektrolyten (KCl) mit Elektrometer gemessen, so wird dies die Spannung $CrO_3 - K_2SO_3$ angeben und es muss diese konstant bleiben, da keinerlei Stromarbeit auftritt, (weil $W = \infty$).

Wollen wir dies graphisch ausdrücken, so sei in nebenstehender Figur das Potential der CrO_3 gleich AA', das Potential der beiden Platinelektroden sei B_1B_1', B_2B_2', das von K_2SO_3 sei CC'. B_1B_1', B_2B_2', die Potentiale der beiden Platinelektroden sind von vornherein gleich [1]). Wird nun zu der einen Elektrode B_1B_1' CrO_3 gegeben, so nimmt das Potential derselben den Wert AA' an, wird zu der andern K_2SO_3 gebracht, so kommt diese auf das Potential CC'. Es wird also die Potentialdifferenz der beiden Platinelektroden gemessen sich zu $AA' - CC'$ d. i. der Potentialdifferenz von $CrO_3 - K_2SO_3$ ergeben.

Fig. 1.



Diese Potentialdifferenz wird sich mit Elektrometer gemessen

1) In der Figur ist B_1B_1' und B_2B_2' etwas von einander gezeichnet.

auf alle Fälle ergeben müssen. Messen wir jedoch mit Galvanometer, so treten sofort durch die Stromarbeit secundäre Erscheinungen auf, die sich in einem mehr oder weniger bedeutenden Spannungsabfall bemerkbar machen und die — wie oben für einen besonderen Fall angegeben — bestehen:

1) In dem Verbrauch einerseits des elektropositiven Stoffes an der Anode durch Oxydation [1]) der die Oberfläche der Elektrode zunächst umgebenden Schichten, anderseits des elektronegativen Stoffes an der Kathode durch Reduktion der nächsten Schichten. Beispiele hiefür sind:

$H_2 SO_3$, $Na_2 SO_3$, $H_3 PO_3$ u. s. w. einerseits und
$Cr O_3$, $H_2 O_2$, Cl u. s. w. anderseits.

II) In der elektromotorischen Gegenkraft, die dadurch entsteht, dass durch die Stromarbeit der elektropositive Stoff auf anodischer Seite an seiner Positivität Einbusse erleidet, was bis zu einem Grade gehen kann, dass er elektronegativer erscheint, als der an der andern Elektrode befindliche elektronegative Stoff (das Vergleichspotential). Umgekehrt kann auf kathodischer Seite ein elektronegativer Stoff seine Negativität einbüssen und positiver werden als ein positives Vergleichspotential. Beispiele für Stoffe, die eine elektromotorische Gegenkraft liefern, sind z. B. $Sn Cl_2$, $Fe SO_4$ u. s. w. resp. ihre höhern Oxydationsstufen. Diese zweite Gegenkraft muss nicht immer auftreten, wo sie aber auftritt, ist sie stets begleitet von der ersten. Eingehenderes darüber findet sich an einer andern Stelle.

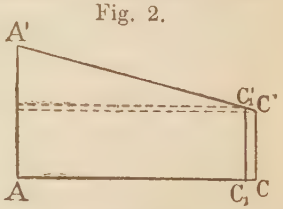
Beispiel zu I.

Nehmen wir eine Combination

$$Pt\ Cr O_3 — K Cl — Pt\ K_2 SO_3$$

und messen mit Galvanometer, so wird im Momente des Stromschlusses eine geringfügige Polarisation eintreten. Unsere in Fig. 1 gegebene Darstellung wird in folgendes Bild übergehen. Das Potential von $C C'$ verschiebt sich gegen $A A'$ hin nach $C_1 C_1'$, indem die der Elektrode zunächst befindliche Schicht $K_2 SO_3$ in elektromotorisch unwirksames $K_2 SO_4$ übergeht. Die Polarisation würde nun bis zur äussersten Grenze $Pt + O$ übergehen, wenn nicht durch stetige Diffusion zwischen $K_2 SO_3$ und $K_2 SO_4$ stets neues $K_2 SO_3$ an die Elektrode herantreten würde. Die Diffusion kompensirt die Polarisation und es resultiert durch diese Wechsel-

Fig. 2.



1) Oxydation ist im weitesten Sinne gefasst, Ostwald Energetik pag. 891.

wirkung entgegengesetzter Kräfte ein konstanter Spannungsabfall $C_1 C_1' - C C'$, der für $K_2 SO_3$ sehr klein gemacht werden kann. Da die Polarisation an der Kathode ($Pt Cr O_3$) sehr klein ist, obwohl sich dieselben Vorgänge wie an der Anode abspielen, so haben wir nur die letztere berücksichtigt, wie wir es auch in folgendem Beispiel thun.

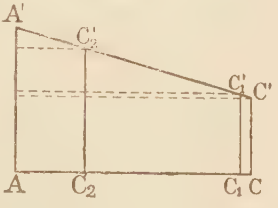
Beispiel zu II.

Nehmen wir eine Combination

$$Pt\,Cr\,O_3 - K\,Cl - Pt\,Fe\,SO_4\,(H_2\,SO_4)$$

so tritt auf anodischer Seite erstens Polarisation nach I ein durch den Verbrauch des $Fe SO_4$ und die graphische Darstellung würde hiernach wieder die in Fig. 3 angegebene sein, hier d. i. das Potential CC′ würde sich verschieben bis $C_1 C_1'$. Zweitens entsteht nun durch den Verbrauch des $Fe SO_4$ d. i. durch die Oxydation des $Fe SO_4$ zu $Fe_2 (SO_4)_3$ in dem gebildeten elektronegativen $Fe_2 (SO_4)_3$ eine elektromotorische Gegenkraft, die wir uns durch die Linie $C_2 C_2'$ dargestellt denken können. Es repräsentirt also das Auftreten von $Fe_2 (SO_4)_3$ einen ganz bedeutenden Spannungsabfall. Hätten wir von vornherein ein geringeres elektronegatives Vergleichspotential als $Pt Cr O_3$ genommen und z. B. die Combination gewählt

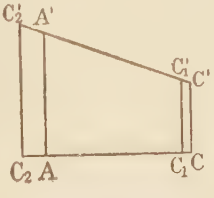
Fig. 3.



$$Pt\,H_2\,O_2 - K\,Cl - Pt\,Fe\,SO_4$$

wobei wir vorausschicken müssen, dass das Potential von $H_2 O_2$ geringer ist als das von $Fe_2 (SO_4)_3$, so zeigt uns eine graphische Darstellung Fig. 4, dass das durch Oxydation des $Fe SO_4$ entstehende $Fe_2 (SO_4)_3$ mit seinem Potentialwerthe ($C_2 C_2'$) über das gewählte Vergleichspotential des $H_2 O_2$ (AA′) hinausgeht. Nach der graphischen Darstellung scheint es nun, als ob die Stromrichtung sich umkehren müsse. Dem ist jedoch nicht so, denn die graphische Darstellung giebt nur die reinen Potentialwerte von $H_2 O_2$, $Fe SO_4$ frei von $Fe_2 (SO_4)_3$ und $Fe_2 (SO_4)_3$ frei von $Fe SO_4$, während bei Stromarbeit obiger Kette $Pt H_2 O_2 - K Cl - Pt Fe SO_4$ nicht mit einem Male sämmliches $Fe SO_4$ in $Fe_2 (SO_4)_3$ übergeht, sondern stets ein Gemisch von $Fe SO_4$ und $Fe_2 (SO_4)_3$ resultiert, wobei $Fe S O_4$ stets abnimmt, $Fe_2 (SO_4)_3$ stets zunimmt. Das Auftreten des $Fe (SO_4)_3$ bedingt deshalb nur einen bedeutenden Spannungsabfall — denn eine Stromumkehr würde zu einem perpetuum mobile II Art

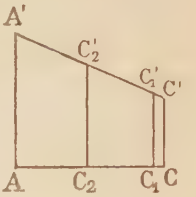
Fig. 4.



1) Ostwald, Energetik pag. 474.

führen [1]) — und dieser Spannungsabfall wird nur dadurch zu einem gewissen Betrage etwa $C_2 C_2'$ Fig. 5 kompensirt, dass

Fig. 5.



1) Mit dem Erscheinen des $Fe_2(SO_4)_3$ sofort die Diffusion zwischen $Fe_2(SO_4)_3$ und $FeSO_4$ beginnt, wodurch neues $FeSO_4$ an die Elektrode herantritt.

2) Ein zwischen $FeSO_4$ und $Fe_2(SO_4)_3$ wirkender rein kinetischer Zustand auftritt, der nicht wie die Diffusion das $Fe_2(SO_4)_3$ an eine andere Stelle schafft, sondern es an Ort und Stelle zu $FeSO_4$ zurückzubilden strebt. Dieser kinetische Zustand spielt insbesondere bei der Erklärung der katalytischen Erscheinungen eine Rolle und wird uns deswegen noch eingehend beschäftigen.

Konstanz.

Aus dem bisher gesagten ersehen wir jedoch, dass im Gegensatz zu reinen Volta-Combinationen (Danielelement u. sog. Normalelemente), bei denen eine elektromotorische Gegenkraft, wie wir sie bei den Oxydations- und Reduktionsketten kennen gelernt haben (pag. 16) nur nach I d. i. durch einfache Polarisation, niemals jedoch nach II auftritt, Verhältnisse vorliegen, die ein spezielleres Eingehen auf die Frage nach der Konstanz von Oxydations und Reduktionsketten verlangen. — Der Begriff Konstanz gehört der Dynamik an und ist ein relativer. Eine Combination, die praktisch als konstant gilt — oft nur wegen eines konstanten Spannungsabfalles — kann wissenschaftlich inkonstant sein. Nach der wissenschaftlichen Definition [1]) gilt eine Kette als konstant, wenn die chemische Zusammensetzung der Kette sich durch die Stromarbeit nicht ändert.

Hiernach ist z. B. eine Kette

$$Pt\,H_2\,O_2 — K\,Cl — Pt\,K_2\,SO_3\,(K_2\,SO_4)$$

konstant. Denn bei Stromarbeit nimmt $H_2 O_2$ den entstehenden Wasserstoff, $K_2 SO_3$ den Sauerstoff auf, es entsteht $H_2 O$ einerseits, $K_2 SO_4$ anderseits, und da ein grösserer Vorrat von $H_2 O_2$ und $K_2 SO_3$ jeweils vorhanden, so bleibt die Zusammenstellung nach der Stromarbeit wieder

$$Pt\,H_2\,O_2 — K\,Cl — Pt\,K_2\,SO_3\,(K_2\,SO_4).$$

Eine solche Kette ist thatsächlich relativ konstant d. i. wir können durch günstige Wahl der für die Konstanz überhaupt in

1) Ostwald, Energetik pag. 815.

Betracht kommenden Faktoren bei einer dynamischen Potentialmessung einer solchen Kette den Spannungsabfall praktisch auf den Wert 0 bringen. Solche und analoge Ketten können wir bezeichnen als „prinzipiell konstant“. Anders liegt die Sache bei einer Kette w. z. B.

$$Pt\ Fe_2\ Cl_6 — K\ Cl — Pt\ Sn\ Cl_2.$$

Durch Stromarbeit geht $Fe_2 Cl_6$ über in $Fe_2 Cl_4$, und $Sn Cl_2$ über in $Sn Cl_4$ d. i. auf kathodischer Seite wird aus dem elektronegativen Stoff ein elektropositiver, umgekehrt auf anodischer Seite aus dem elektropositiven ein elektronegativer. Beide Reaktionsprodukte haben das Bestreben die Stromrichtung umzukehren und es resultiert ein sehr bedeutender Spannungsabfall. Dieser kann nun nicht wie bei dem erstgenannten Beispiel durch passende Wahl der für die Konstanz günstigen Faktoren bis auf einen verschwindenden Betrag gebracht werden. Während wir beispielsweise bei der erstgenannten Combination leicht durch Vergrössern des äusseren Widerstandes d. i. Verringerung der Stromarbeit, eine genügende, ja völlige Konstanz erreichen, ist bei der zweiten ein solches Mittel gänzlich unzureichend [1]). Wir erinnern nur daran, dass es Bancroft nicht gelungen ist, die elekromotorische Kraft einer Combination die auf anodischer Seite aus $Pt Sn Cl_2$ bestand selbst bei 400000 Ohm äusserem Widerstand auch nur einen Moment konstant zu halten [2]). Die Inkonstanz solcher und analoger Ketten liegt im Prinzip d. i. sie sind „prinzipiell inkonstant“.

Im allgemeinen wird nun die Konstanz von Oxydations- und Reduktionsketten von folgenden Faktoren abhängen:

1) Von dem Gesammtwiderstand (W) des Stromkreises.

2) Von der Oberfläche der Elektrode.

3) Von der Konzentration der Lösung.

4) Von der Diffusionsgeschwindigkeit des primären Stoffes mit dem durch die Stromarbeit entstehenden sekundären.

Die vier Faktoren sind solche, durch deren Vergrösserung die Konstanz vermehrt resp. der Spannungsabfall vermindert wird.

Wird ein Faktor $= \infty$, so wird die Konstanz ∞, d. i. der Spannungsabfall gleich 0.

zu 1) Praktisch lässt sich nur $W = \infty$ machen und zwar wenn wir mit Elektrometer messen.

zu 2) Die Oberfläche der Elektrode wird zweckmässig durch Platiniren derselben vergrössert.

1) Ausser $W = \infty$.

2) Bancroft, über Oxyd. und Reduktionsketten. Z. f. ph. Ch. 1892 Bd. 10 pag. 395.

zu 3) Die Vermehrung der Konzentration hängt mit der Löslichkeit der Stoffe zusammen. Man geht jedoch selbst bei gut löslichen Stoffen über $^1/_5$ Normallösung nicht hinaus.

zu 4) Dieser Faktor, der für jeden Stoff verschieden sein dürfte, hängt von Konzentration und Temperatur ab. Vermehren lässt er sich durch mechanische Bewegung der Elektrode.

Faktoren, durch deren Vergrösserung die Konstanz vermindert wird, sind:

1) die Potentialdifferenz der ganzen Combination

2) die elektromotorische Gegenkraft, die durch die Reaktionsprodukte der Stromarbeit resultirt.

zu 1) Da der Potentialwert eines Stoffes nach dem Gesetz der Addidivität[1]) mit jedem beliebigen Vergleichspotential bestimmt werden kann, so kann man das Vergleichspotential so wählen, dass die Potentialdifferenz zwischen Vergleichspotential und dem Potentialwert des frgl. Stoffes sehr klein wird.

zu 2) Der Faktor der elektromotorischen Gegenkraft ist eine, jeder bestimmten Combination zugehörige Konstante, die sich nicht vermeiden lässt, deren Einfluss jedoch unter den zulässigen Fehler gebracht werden kann. Für bestimmte Combinationen (H_2O_2, K_2SO_3) fällt dieser Faktor weg, indem sich ein potentialloses Reaktionsprodukt (H_2O, K_2SO_4) bildet, und lässt sich für andere, wie wir sehen werden, durch praktische Kunstgriffe ziemlich beseitigen.

Die grosse Anzahl der möglichen Combinationen von Oxydations- und Reduktionsstoffen lässt sich nun besonders bezüglich des letztgenannten Faktors der Konstanz und mit Rücksicht auf unsere speziellen Zwecke, die wir stets im Auge behalten, vorteilhaft in 2 Gruppen teilen

I in Relativ Konstante

II in Inkonstante.

I. Relativ konstante Ketten.

Relativ konstante Ketten sind solche, die im Prinzip konstant sind d. i. die der allgemeinen Definition für konstante Ketten (siehe oben pag. 18, 19) genügen.

Da die Konstanz der ganzen Combination von der Konstanz des anodischen wie des kathodischen Teils abhängt, so müssen beide Theile der Bedingung der relativen Konstanz genügen, das heisst sowohl auf Seite der Anode als der Kathode dürfen die

1) Vergl. pag. 10.

Reaktionsprodukte der Stromarbeit keine wesentliche Aenderung in der ursprünglichen Zusammensetzung hervorrufen. Diese Bedingung ist jedoch auch erfüllt, wenn die Reaktionsprodukte elektromotorisch indifferent sind.

Stoffe dieser Kategorie sind beispielsweise:

a) elektropositive	b) elektronegative.
$H_2SO_3 (+ H_2SO_4)$	Luft (O)
K_2SO_3	H_2O_2
und analoge Sulfite	$Cl + HCl$
$A_5O_3H_3 + A_5O_4H_3$	$[Br + HBr]$
$A_5O_3Na_3$	$[J + HJ]$
und analoge Arsenite	$KClO_3$
$H_3PO_3 + H_3PO_4$	$KBrO_3$
und Phosphite	KJO_3
$H_2SeO_3 + H_2SeO_4$	$[HClO_3]$
und Selenite	$[HBrO_3]$
u. s. w.	$[HJO_3]$
Beispiel für organische Stoffe	$[CrO_3 + H_2SO_4]$
$CH_3COH + NH_3$	u. s. w.

Sämmtliche hier angeführten Stoffe, die beliebig combinirt werden können, erfüllen die Bedingung der relativen Konstanz, indem bei Stromarbeit nur Polarisation nach I (pag. 14, 16) nicht nach II auftritt, d. i. eine elektromotorische Gegenkraft ist durch das Auftreten der Reaktionsprodukte der Stromarbeit nicht gegeben. Trotzdem ist das Verhalten der Reaktionsprodukte nicht immer dasselbe. Bei sämmtlichen elektropositiven Säuren (schweflige Säure, phosphorige Säure etc.) wird das Potential durch das Entstehen der stärkeren Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure etc.) nach Gesetz II (pag. 10) etwas herabgedrückt. Doch da die Potentialwerte von beispielsweise H_2SO_3 und $H_2SO_3 + H_2SO_4$ nur um einige Hundertstel Volt von einander verschieden sind, so übt die entstehende stärkere Säure wegen ihrer minimalen Menge nur einen verschwindenden Einfluss aus, der praktisch vernachlässigt werden kann. Bei den Salzen dieser elektropositiven Säuren z. B. K_2SO_3 verschwindet der Einfluss der entstehenden Reaktionsprodukte (K_2SO_4) vollständig, da diese neutral und elektromotorisch indifferent sind.

Auf die in eckigen Klammern gegebenen elektronegativen Stoffe kommen wir an einer andern Stelle zurück.

II. Inkonstante Ketten.

In diese Kategorie gehören Combinationen, die prinzipiell inkonstant sind (pag. 19) d. i. solche, bei denen durch das Auftreten einer elektromotorischen Gegenkraft (pag. 14) ein Spannungsabfall nicht nur nach I (pag. 16) sondern auch nach II gegeben ist. Hieher gehören alle Stoffe, die mehrere Oxydationsstufen besitzen und leicht von der einen in die andere übergehen können. Solche sind beispielsweise:

a) elektropositive	b) elektronegative
Ferrosalze	dieselben Stoffe in ihren
Kupferoxydulsalze	höhern Oxydationsstufen.
Manganoxydulsalze	
Zinnoxydulsalze u. s. w.	
ebenso ihre Lösungen in Alkali	
sowie die Metalloxydule an und für sich	
Beispiel für organische Stoffe	
Hydrochinon	Chinon
Leukobasen	z. B. Bittermandelölgrün.
u. s. w.	
Allgemein: Stoffe in ihren niedern Oxydationsstufen	Allgemein: Stoffe in ihren höhern höhern Oxydationsstufen.

Beispiele für die dynamische Wirkungsweise von mit solchen Stoffen combinirten Ketten wurden bereits (pag. 12, 17) angegeben. Einige seien jedoch an dieser Stelle angeführt, um die Inkonstanz derartiger Ketten aufs eklatandeste darzuthun.

Eine Combination

$$Pt\,Fe_2\,(SO_4)_3 — K\,Cl — Pt\,Fe\,SO_4$$

wird bei Stromarbeit übergehen in

$$Pt\,Fe\,SO_4 — KCl — Pt\,Fe_2\,(SO_4)_3.$$

Ebenso wird eine Combination

$$Pt\,Sn\,Cl_4 — KCl — Pt\,Sn\,Cl_2$$

übergehen in

$$Pt\,Sn\,Cl_2 — K\,Cl — Pt\,Sn\,Cl_4$$

Wir ersehen, dass das Auftreten der Reaktionsprodukte eine Umkehr der Stromrichtung anstrebt, und wenn auch in Folge der (pag. 18) genannten kompensirenden Kräfte nur ein konstanter allerdings sehr bedeutender Spannungsabfall resultirt, so wäre doch eine einigermassen genaue Messung der Potentialwerte obiger Stoffe, selbst wenn wir nur die eine Seite einer Kette aus einem

solchen bilden, sehr in Frage gestellt, wenn uns nicht Mittel zur Verfügung ständen, die Reaktionsprodukte gleich bei ihrer Entstehung unschädlich zu machen und zwar so gut wie vollständig, nicht blos annähernd, wie es die genannten kompensirenden Kräfte anstreben.

Ist es also schon bei Volta-Combinationen eine „rein technische Aufgabe" eine Combination konstant zu machen, so tritt sie hier mit weit grösserer Notwendigkeit an uns heran. Dieses Problem, inkonstante Ketten relativ konstant und dadurch einer Messung zugänglich zu machen, lässt sich für die meisten Stoffe nach einer allgemein gültigen Methode lösen, die auf dem von Ostwald[1]) angegebenen Gesetz der Mischungen von Stoffen verschiedenen Potentials beruht. Ostwald spricht dies spezialisiert ungefähr so aus: Befinden sich auf Seite der Kathode Gemische von Oxydationsstoffen und auf Seite der Anode Gemische von Reduktionsstoffen, so ist die Potentialdifferenz der ganzen Combination gegeben durch die Summe der beiden höchsten Potentialwerte des elektronegativen Gemisches einerseits und des elektropositiven anderseits. In dieser Form hat das Gesetz allgemeine Gültigkeit.

Formuliren wir es jedoch absichtlich allgemeiner und in etwas anderer Form, so könnte man es ausdrücken: Jede elektrische Combination, die auf einer oder beiden Seiten gebildet ist von Gemischen verschiedenen Potentials strebt darnach, die grösstmögliche elektrische Leistung abzugeben.

Wir ersehen hierin sofort eine gewisse Analogie mit Berthelot's thermochemischen sog. III. Princip[2]) (Princip der grössten Arbeit), welches lautet:

Jede chemische Umwandlung, welche ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie stattfindet, strebt zur Bildung desjenigen Systems von Stoffen, bei welchem die meiste Wärme entwickelt wird.

Da dieser Satz vielfach inkorrekt ist, hauptsächlich bei sog. umkehrbaren Reaktionen, so lässt es sich auch von dem Mischungsgesetz in seiner verallgemeinerten Form vermuten, und wir sind genötigt zur Klarstellung der Sachlage es an einigen Beispielen zu prüfen. Der Einfachheit halber werden wir nur die eine Seite der Kette aus einem Gemische bilden. Als andere kann ein beliebiges Vergleichungspotential dienen.

Beispiel 1) Bilden wir eine Combination.

Pt, Cl, J (HCl) — KCl — elektr. posit. Vergleichspotential

1) Ostwald, Energetik pag. 891.

2) Ostwald, Energetik pag. 65 und 512. Nernst, Theor. Chemie pag. 536 und folgd.

so werden wir nach dem Mischungsgesetz als Potentialdifferenz erhalten

Pt, Cl (H Cl) — K Cl — elektr. posit. Vergleichspotential

denn würde — um mit Ostwald[1]) zu reden — das schwächere Oxydationsmittel (J) durch den Strom reduzirt werden, so müsste alsbald das entstandene Reduktionsprodukt (JH) durch das stärkere Oxydationsmittel (Cl) oxydirt werden d. i. ein solcher Vorgang ist von vornherein nicht möglich u. s. w.

Beispiel 2) Bilden wir eine Combination

Pt, Cl, H_2O_2 (H Cl) — K Cl — Vergleichspotential

wobei man sich durch das Experiment leicht überzeugen kann, dass man ebenfalls die Potentialdifferenz erhält von Pt, Cl, H Cl — K Cl — Vergleichspotential, so können wir obige Beweisführung nicht benützen. Denn wenn hier H_2O_2 zuerst reduzirt würde, so wäre Cl nicht im Stande, das gebildete H_2O wieder in H_2O_2 zurückzuverwandeln. Die obige Beweisführung setzt einen umkehrbaren Stoff voraus, was nicht immer erfüllt ist. Das Mischungsgesetz in Ostwald'scher Form beweist sich jedoch leicht allgemein durch das Gesetz der Addidivität. Wir können uns letztgenannte Combination zerlegt denken in Pt Cl (H Cl) — K Cl — Pt, H_2O_2 —; — Pt H_2O_2 — K Cl — Vergleichspotential d. i. wir trennen die beiden Oxydationsstoffe, geben jedem eine eigene Elektrode und schalten sie hintereinander wodurch sich nach dem Addidivitätsgesetz von selbst die Potentialdifferenz ergiebt

Pt Cl (H Cl) — K Cl — Vergleichspotential

indem eben der mittlere Teil Pt H_2O_2 — K Cl — Pt H_2O_2 = 0 herausfällt.

Ein drittes Beispiel soll nun dazu dienen, die Ungültigkeit des Mischungsgesetzes in der von uns verallgemeinerten Form darzuthun.

Beispiel 3) Combiniren wir z. B.

Pt CrO_3 — K Cl — Pt $Fe_2(SO_4)$, Fe SO_4

so könnte man, da ja $Fe_2(SO_4)_3$ gegenüber CrO_3 als eletropositiv betrachtet werden kann, nach dem Mischungsgesetz die Potentialdifferenz

Pt CrO_3 — K Cl — Pt Fe SO_4

erwarten. Dem ist jedoch nicht so.

Erster Beweis. Analog müsste bei einer Combination

Beispiel 4) Pt $Fe_2(SO_4)_3$, Fe SO_4 — K Cl — Pt H_2SO_3

1) Ostwald, Energetik pag. 891.

die Potentialdifferenz resultiren:

$$Pt\ Fe_2(SO_4)_3 — K\ Cl — Pt\ H_2\ SO_3$$

Bei Hintereinanderschaltung beider Combinationen also:

$$Pt\ Cr\ O_3 — K\ Cl — Pt\ Fe_2(SO_4)_3\ Fe\ SO_4 —;$$
$$— Pt\ Fe_2(SO_4)_3,\ Fe\ SO_4 — K\ Cl — Pt\ H_2\ SO_3$$

können wir jedoch nach dem Gesetze der Addidivität nur die Potentialdifferenz

$$Pt\ Cr\ O_3 — K\ Cl — Pt\ H_2\ SO_3$$

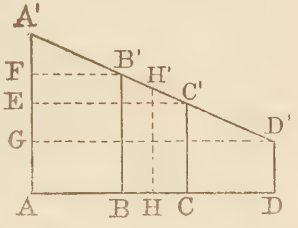
erwarten. Denn der mittlere Theil

$$Pt\ Fe_2(SO_4)_3\ Fe\ SO_4 — K\ Cl — Pt\ Fe_2(SO_4)_3\ Fe\ SO_4$$

hat offenbar die Potentialdifferenz 0 und fällt deshalb fort. Drücken wir dies graphisch aus, so sei A A′ der Potentialwert von $Cr\ O_3$, B B′ der von $Fe_2(SO_4)_3$, C C′ der von $Fe\ SO_4$ und D D′ der von H_2SO_3.

Bei Gültigkeit des verallgemeinerten Mischungsgesetzes würde nun die Combination Beispiel 3) die Potentialdifferenz A′ E ergeben, und die Combination Beispiel 4) die Potentialdifferenz FG. Schalten wir beide hintereinander so würde als Gesammtpotential sich ergeben A′ E plus FG. Nach dem Gesetz der Addidivität ergiebt sich aber nur die Potentialdifferenz A′ G. Diese ist gerade um den Betrag FE kleiner als voriger d. i. das verallgemeinerte Mischungsgesetz muss ungiltig sein.

Fig. 6.



Zweiter Beweis. Wählen wir in einer Combination $Pt\ Fe_2(SO_4)_3.\ Fe\ SO_4$ — K Cl — Vergleichspotential (z. B. $Pt\ H_2\ O_2$) ein Vergleichspotential, dass zwischen den Potentialwerten von $Fe_2(SO_4)_3$ und $Fe\ SO_4$ liegt, H H′ in letzter Figur, so würde das Vergleichspotential H H′ gegenüber B B′ d. i. $Fe_2(SO_4)_3$ elektropositiv, gegenüber C C′ d. i. $Fe\ SO_4$ elektronegativ auftreten, es wird also ein Strom in der einen wie der andern Richtung denkbar sein, d. i. beide möglichen Ströme heben sich bis zu einem gewissen Betrage auf, der im günstigen Falle zu null werden kann.

Wie gross der Potentialwert eines Gemisches, wie z. B. $Fe_2(SO_4)_3$ und $Fe\ SO_4$, gegenüber einem beliebigen Vergleichspotential ist, hängt ab von zwei Faktoren.

1) von der Grösse des Vergleichspotentials. Wählen wir ein Vergleichspotential (H H′ in letzter Figur) zwischen den beiden Potentialwerten des Gemisches, so können wir zur Potentialdifferenz null kommen. Verschieben wir das Vergleichspotential nach elektronegativer Seite (in Figur 6 nach links) so verschwindet der Einfluss des elektronegativen $Fe_2(SO_4)_3$ und wir nähern uns der Potentialdifferenz

elektronegatives Vergleichspotential — K Cl — Pt Fe SO_4.

Verschieben wir das Vergleichspotential nach elektropositiver Seite (in Fig. 6 nach rechts) so nähern wir uns der Potentialdifferenz

Pt $Fe_2(SO_4)_3$ — K Cl — elektr. posit. Vergleichspotential

2) von dem Mischungsverhältnis der Stoffe, [$F_2(SO_4)_3$ und Fe SO_4], d. i. von der Masse der in Betracht kommenden Stoffe. Ueberwiegt z. B. $Fe_2(SO_4)_3$ gegenüber Fe SO_4, so wird auch der Potentialwert der Mischung zu Gunsten des von $Fe_2(SO_4)_3$ ausfallen, umgekehrt wenn Fe SO_4 überwiegt.

Der Potentialwert einer Mischung wie $Fe_2(SO_4)_3$ und Fe SO_4 kann also innerhalb der einzelnen Potentialwerte von $Fe_2(SO_4)_3$ und Fe SO_4 jeden beliebigen Wert annehmen. — Indem wir hierauf noch zurückkommen, geben wir zunächst die Methode an, um mit Hilfe des Mischungsgesetzes in seiner gültigen Form inkonstante Ketten konstant zu machen und benutzen hierzu ein typisches Beispiel. Eine Combination

Pt $Fe_2(SO_4)_3$ (H_2SO_4) — K Cl — Pt Fe SO_4 (H_2SO_4)

gehört nach pag 23 zu den inkonstantesten Combinationen, indem es bei Stromarbeit übergeht in

Pt Fe SO_4 (H_2SO_4) — K Cl — Pt $Fe_2(SO_4)_3$ (H_2SO_4).

Setzen wir jedoch Stoffe zu, die im Stande sind, die Reaktionsprodukte im Momente ihres Entstehens in die ursprünglichen zurückzuverwandeln, so wird offenbar die Combination konstant. Dies können wir, indem wir kombiniren

Pt $Fe_2(SO_4)_3$ (H_2SO_4) + H_2O_2 — K Cl — Pt Fe SO_4 (H_2SO_4) + H_2SO_3

H_2O_2 wird seinerseits das entstehende Reaktionsprodukt Fe SO_4 zurückverwandeln in $Fe(SO_4)_3$, ebenso wird H_2SO_3 das entstehende $Fe_2(SO_4)_3$ in Fe SO_4 zurückbilden.

Ferner ist, um auch die wahre Potentialdifferenz

Pt $Fe_2(SO_4)_3$ (H_2SO_4) — K Cl — Pt Fe SO_4 (H_2SO_4)

zu erhalten, die Bedingung erfüllt, dass einerseits H_2O_2 keinen elektronegativ höhern Potentialwert besitzt als $Fe_2(SO_4)_3$, und anderseits H_2SO_3 keinen elektropositiv höhern als Fe SO_4.

Im allgemeinen können wir als Zusatzstoffe von der Eigenschaft, dass sie erstens die Reaktionsprodukte der Stromarbeit zurückzubilden im Stande sind und zweitens in ihren Potentialwerten unter denen der zu messenden Stoffe stehen, alle Stoffe verwerten, die unter „Relativ konstante Ketten“ (pag. 20, 21) verzeichnet sind mit Ausnahme der mit eckigen Klammern versehenen.

Praktisch kommt man meistens aus mit Luft und H_2O_2 einer-

seits, und H_2SO_3 resp. K_2SO_3 anderseits. Wir werden im experimentellen Teil Gelegenheit haben darauf zurückzukommen.

Anschliessend an das Mischungsgesetz wollen wir eine Gruppe von Stoffen betrachten, die wir bei der Eintheilung der Combinationen in relativ konstante und inkonstante (pag. 19—22) bereits erwähnen sollten, deren Eigenthümlichkeiten jedoch erst durch das Mischungsgesetz klar werden. Diese Gruppe umfasst Stoffe, die mehrere Oxydations- bezügl. Reduktionsstufen zulassen. Hierher gehören beispielsweise:

Die zahlreichen Oydationsstufen des Mangans, Eisens und anderer Metalle, die verschiedenen Sauerstoffverbindungen der Metalloide, die Sulfüre resp- Polysulfüre u. s. w.

Eine strenge Eintheilung dieser Stoffe in elektronegative und elektropositive ist naturgemäss hier nicht möglich da die verschiedenen Zwischenstufen sowohl elektropositiv als negativ auftreten können, je nach der Wahl des Vergleichspotentials.

Bezüglich ihrer Konstanz nehmen sie eine Mittelstellung zwischen den relativ konstanten und inkonstanten Ketten ein, indem einerseits nicht die bei inkonstanten Ketten auftretende elektromotorische Gegenkraft — d. i. wenigstens nicht ein Reaktionsprodukt von umgekehrter Tendenz — entsteht, anderseits die Reaktionsprodukte nicht in elektromotorisch indifferente Stoffe übergehen, wie dies bei den konstanten Ketten der Fall ist.

Bilden wir z. B. eine Combination

$$Pt\ HMnO_4 — KCl — Pt\ K_2S_2O_3$$

so wird dieselbe bei Stromarbeit gemäss dem Mischungsgesetz zunächst übergehen in

$$Pt\ H_2MnO_4\ (\text{resp. } MnO_2)^{1}) — KCl — Pt\ K_2SO_3$$

d. i. beiderseits entstehen Reaktionsprodukte, die zwar keine elektromotorische Gegenkraft im Sinne der inkonstanten Ketten liefern, indem H_2MnO_4 (resp. MnO_2) immer noch Oxydationsmittel und K_2SO_3 immer noch Reduktionsmittel bleibt, also dieselbe Tendenz noch vorhanden ist, die aber andrerseits nicht gerade elektromotorisch indifferent sind.

Praktisch dürften sie bezüglich ihrer Konstanz den relativ konstanten Ketten am nächsten stehen. —

---

1) Vergl. Ostwald, Energetik pag. 889 unten.

Umkehrbare (reversible) und nicht umkehrbare Reaktionen[1]).

Dieser Abschnitt soll die von uns gegebene Gruppirung der Stoffe, die insbesondere bezüglich der Konstanz so vorgenommen wurde, von einem allgemeinern Gesichtspunkte aus darstellen.

Eine nicht umkehrbare Reaktion ist z. B.

$$Fe_2 Cl_6 + 2HJ = 2J + Fe_2Cl_4 + HCl$$

d. i. die Reaktion verläuft auch im umgekehrten Sinne

$$2J + Fe_2 Cl_4 + 2HCl = Fe_2 Cl_6 + 2HJ$$

Eine nicht umkehrbare Reaktion ist z. B.

$$K_2 SO_3 + H_2 O_2 = K_2 SO_4 + H_2 O.$$

Eine umkehrkare Reaktion[3]) setzt zwei umkehrbare[4]) Stoffe voraus, wie $Fe_2 Cl_4$ und J, resp. $Fe_2 Cl_6$ und HJ, eine nicht

Anmerkung. Da wir in vorliegender Arbeit des öfteren des Begriffs umkehrbar oder reversibel, nicht umkehrbar oder nicht reversibel benötigen, so möchten wir bemerken, dass, wenn wir in folgendem von einem Stoffe sagen, er sei nicht umkehrbar, gemeint ist, dass, falls er in Reaktion tritt und dadurch in einen andern Stoff übergeht, er nicht mehr leicht in seinen ursprünglichen Zustand überführbar ist. Wir gebrauchen diese Bezeichnung: umkehrbarer oder reversibler Stoff nur der Einfachheit halber, um nicht immer sagen zu müssen: ein Stoff von der Eigenschaft, dass, wenn er in Reaktion getreten ist, er auch stets auf einem einfachen Wege rückgängig umwandelbar ist. Wenn wir also von J sagen, es sei ein reversibler Stoff, so ist dies wohl nicht korrekt; denn ein einzelner Stoff ist weder: umkehrbar noch: nicht umkehrbar. Gemeint ist dass, wenn J oxydierend wirkt und dadurch in HJ übergeht, dieser JH auch leicht wieder durch Oxydation zurückgebildet werden kann zu J. Ebenso wenn wir von $K_2 SO_4$ sagen, es sei ein nicht umkehrbarer oder nicht reversibler Stoff, so ist gemeint, dass wenn $K_2 SO_3$ durch Oxydation in $K_2 SO_4$ übergeht, das gebildete $K_2 SO_4$ auf keinem einfachen Wege, etwa durch Reduktion, wieder in $K_2 SO_3$ zurückgebildet werden kann. Wir gebrauchen also diese Ausdrücke, reversibler oder nicht reversibler, umkehrbarer oder nicht umkehrbarer Stoff nur der vereinfachten Ausdrucksweise wegen. Ebenso ist der von uns allerdings nicht benützte Ausdruck reziprok[2]), identisch mit dem Begriff umkehrbar oder reversibel.

---

1) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie pag. 341 u. folg. Siehe Anm. 2.

2) Nernst, Theoretische Chemie pag. 341.

3) Wir betrachten nur Umkehrungen, wo es sich um Oxydations- und Reduktionsvorgänge handelt, nicht Verseifungserscheinungen und analoge Vorgänge.

4) Siehe Anmerkung.

umkehrbare Reaktion nur einen nicht umkehrbaren Stoff.

Es ist deshalb eine Reaktion z. B.

$$2\,FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$$

ebenfalls nicht umkehrbar.

Unter bestimmten Bedingungen kann man jede Reaktion als umkehrbar annehmen [1]). Wir machen deshalb im Voraus die Bemerkung, dass überall da, wo wir von Nichtumkehrbarkeit eines Stoffes reden, gemeint ist, dass bei den gegebenen Verhältnissen keine Umkehrbarkeit möglich ist.

Die Umkehrbarkeit variirt besonders mit der Flüchtigkeit oder Unlöslichkeit eines durch die Reaktion entstehenden Stoffes, d. i. der entstehende Stoff kann durch sein Verschwinden aus der Reaktion als nicht umkehrbar gelten, obwohl er seiner Natur nach umkehrbar ist.

So verläuft die Reaktion

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + S$$

genau wie eine nicht umkehrbare d. i. wir erreichen praktisch den Grenzwert der Reaktion vollständig, da S so gut wie unlöslich ist. Trotzdem ist dies theoretisch nicht ganz der Fall und durch Kochen von $FeSO_4$ und S verläuft die Reaktion auch im umgekehrten Sinne. Ist das entstehende Reaktionsprodukt nur angenähert unlöslich, so wird die Umkehrbarkeit der Reaktion ersichtlicher und wir erreichen den Grenzwert der Reaktion nur angenähert z. B.

$$Fe_2Cl_6 + 2\,HJ \rightleftarrows Fe_2Cl_4 + 2\,HCl + 2\,J\ ^{2}).$$

($\rightleftarrows$ bedeutet, dass die Reaktion auch im umgekehrten Sinne verläuft.) Sind beide Stoffe reversibel, aber gleich gut oder gleich schlecht löslich, so tritt trotz der vorhandenen Potentialunterschiede keine sichtbare Reaktion ein, sondern das System kommt in einen kinetischen Zustand. Darüber in einem folgenden Kapitel. —

Wir haben auf Grundlage der Umkehrbarkeit resp. Nichtumkehrbarkeit von Reaktionen die Klassifikation unserer Ketten vorgenommen.

Darnach sind allgemein Ketten relativ konstant, deren Reaktionsprodukte beiderseits keine Umkehr gestatten, Ketten inkonstant deren Reaktionsprodukte eine Umkehr der Reaktion und

1) Nernst, Theor. Ch. pag. 342.

2) Meyerhoffer, Ueber beschleun. und verzög. Vorgänge. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 585.

damit eine Stromumkehr anstreben (Vergl. pag. 17, 19, 22). Eine Kette

$$Pt\,K_2\,SO_3 - K\,Cl - Pt\,H_2\,O_2$$

ist offenbar konstant, da bei einer Reaktionsgleichung

$$K_2\,SO_3 + H_2\,O_2 = K_2SO_4 + H_2\,O$$

keine Umkehr mögl ch ist.

Eine Kette

$$Pt\,HJ - K\,Cl - Pt\,Fe_2\,(SO_4)_3$$

muss inkonstant sein, da die Reaktionsgleichung

$$2\,HJ + Fe_2\,(SO_4)_3 \rightleftarrows 2\,Fe\,SO_4 + H_2\,SO_4 + 2\,J$$

eine umkehrbare ist.

Umkehrbare Ketten.

Im Gegensatz zu Volta-Combinationen, bei welchen nur konstante Ketten umkehrbar sind[1]), folgt aus dem vorhergesagten für Oxydations- und Reduktionsketten, dass nur inkonstante Combinationen eine Umkehr gestatten. Dies liegt im Wesen dieser Ketten. Denn da die Elektroden sich praktisch nicht an der Stromarbeit betheiligen, sondern nur die Stoffe die Stromlieferung übernehmen, so muss auch eine Umkehrbarkeit der Kette von einer Umkehrbarkeit der Stoffe bedingt sein.

z. B. wird eine Combination

$$Pt\,H_2\,SO_3 - K\,Cl - Pt\,H_2\,O_2$$

die primär, also stromliefernd übergeht in

$$Pt\,H_2\,SO_4 - K\,Cl - Pt\,H_2\,O$$

nicht durch einen in umgekehrter Richtung eingeleiteten Strom (von nicht viel höherer Potentialdifferenz) wieder in den Anfangszustand übergehen, da $H_2\,SO_4$ keineswegs durch entstehenden Wasserstoff in $H_2\,SO_3$, und $H_2\,O$ nicht durch entstehenden Sauerstoff in $H_2\,O_2$ zurückgebildet wird. Jedoch eine Kette z. B.

$$Pt\,Fe_2\,(SO_4)_3 - K\,Cl - Pt\,Sn\,Cl_2$$

die primär übergeht in

$$Pt\,Fe\,SO_4 - K\,Cl - Pt\,Sn\,Cl_4$$

kann leicht durch einen entgegengesetzt gerichteten Strom (von etwas höherer Potentialdifferenz, als $Fe^2\,(SO_4)_3$ gegen $Sn\,Cl_2$ entspricht), zurückgebildet werden.

---

1) H. M. Goodwin, Studien zur Volta Kette. Z. f. ph. Ch. 1894 Bd. 10 pag. 579.

Kinetischer Zustand von Stoffgemischen verschiedenen Potentials.

Bringen wir in einem Lösungsmittel Stoffe zusammen, die verschiedene Potentialwerte besitzen, so wird im Allgemeinen nach dem Entropieprinzip, wonach nicht kompensirte Potentialdifferenzen in angrenzenden Gebilden einen Ausgleich erstreben, eine Reaktion stattfinden.

So wird beispielsweise in einer Lösung von $FeSO_4 + H_2SO_4$ durch Zusatz von H_2O_2 wegen des vorhandenen und in keiner Weise kompensirten Intensitätsunterschiedes von $FeSO_4$ und H_2O_2 eine Reaktion stattfinden müssen nach Gleichung

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O.$$

Anderseits jedoch, beim Zusammenbringen einer Lösung von $Fe_2(SO_4)_3$ und $FeSO_4$ tritt trotz des vorhandenen Intensitätsunterschiedes, der sogar grösser ist, als im vorigen Falle, und trotzdem keinerlei Kompensation vorliegt, eine sichtbare Reaktion nicht ein. Es sollte aber in diesem Falle nach dem genannten Prinzip etwas eintreten, was nur möglich ist, wenn sich die Reaktion vollzieht in folgendem Sinne:

$$Fe_2(SO_4)_3 + FeSO_4 = FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3$$

d. i. das elektronegative $Fe_2(SO_4)_3$ reagirt auf das elektropositive $FeSO_4$, dadurch geht aber das erstere in elektropositives $FeSO_4$, das zweite in elektronegatives $Fe_2(SO_4)_3$ über und nun vollzieht sich die Reaktion wieder im umgekehrten Sinne.

Die Reaktionsgleichung ist also zu schreiben

$$Fe_2(SO_4)_3 + FeSO_4 \rightleftarrows FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3$$

d. i. ein Gemisch von $Fe_2(SO_4)_3$ und $FeSO_4$ befindet sich nicht in einem Ruhezustand, sondern es findet eine beständige Reaktion statt, einmal im Sinne der Gleichung von links nach rechts, das andere Mal von rechts nach links.

Würde es uns gelingen auf irgend einem Wege ein solches Gemisch wieder in seinen Komponenten zu zerlegen, also $Fe_2(SO_4)_3$ und $FeSO_4$ wieder zu isoliren, so hätten wir nicht mehr dasselbe $Fe_2(SO_4)_3$ und $FeSO_4$ so wie wir beide anfänglich zusammen gebracht haben, sondern jedes würde seine nunmehrige Abstammung zum Theil von dem andern herleiten. Allgemein wird ein kinetischer Zustand, d. i. ein dynamischer Gleichgewichtszustand zwischen zwei oder mehreren Stoffen, dadurch bedingt sein, dass

1) die Stoffe eine umkehrbare Reaktion zulassen, d. i. reversibel sind.

2) zwischen denselben Potentialdifferenzen vorhanden sind und
3) keine Kompensation des letzteren vorliegt.

Es giebt eine Reihe von Fällen, wo zwar die eine oder die andere oder zwei Bedingungen erfüllt sind, jedoch nicht alle drei, weshalb ein kinetischer Zustand nicht möglich ist, z. B. herrscht in einem Gemisch von $Fe_2(SO_4)_3$ und H_2O_2 wohl ein Potentialunterschied, doch ist erstens H_2O_2 nicht reversibel, zweitens wäre die Potentialdifferenz kompensirt (d. i. ihre Bethätigung unmöglich) wegen der Unfähigkeit des H_2O_2 positive Jonenladungen aufzunehmen, oder was dasselbe ist, elektropositiv gegenüber $Fe_2(SO_4)_3$ auftreten zu können.

In einem anderen Gemisch z. B. von Cl und $CuCl_2$ wären zwei Bedingungen erfüllt, sowohl die Reversibilität als die Potentialdifferenz, doch ist die letztere kompensirt, wie im vorigen Falle,

Eine wichtige, allerdings selbstverständliche Voraussetzung für den dynamischen Gleichgewichtszustand eines Stoffgemisches haben wir bei oben genannten drei Bedingungen zu nennen versäumt, nämlich die, dass bei zwei (oder mehreren) in Betracht kommenden Potentialunterschieden nicht die Möglichkeit zur Bildung eines einzigen, mittleren Potentialwertes gegeben ist, was z. B, der Fall ist, wenn wir bei Stoffen die mehrere Oxydationsstufen zulassen, solche zusammenbringen, die in ihren Oxydationsstufen nicht benachbart sind z. A. eine höhere Sauerstoffverbindung des Mangans mit einer ganz niederen, wodurch bei äquivalenten Mengen Zwischenstufen eintreten.

Diese Voraussetzung wird dadurch selbstverständlich, weil das Gemisch damit aufhört ein Gemisch zu sein. Sind die Mengenverhältnisse jedoch nicht äquivalent, so tritt der noch vorhandene überschüssige Stoff zu dem Mittelprodukt in kinetischen Zustand.

Ein Hülfsmittel zu entscheiden, ob in einem Gemisch ein kinetischer Zustand stattfindet oder nicht, ist darin gegeben, dass es möglich sein muss eine umkehrbare Reaktionsgleichung aufstellen zu können.

Eine praktische Entscheidung lässt sich erbringen, wenn man aus den fraglichen Stoffen eine Flüssigkeitskette kombinirt. Ist diese im Stande uns Stromarbeit zu leisten, — die alsdann innerhalb endlicher Zeit asymptotisch bis null abnimmt, was eintritt wenn eben beiderseits der Gleichgewichtszustand erreicht ist, den wir von vornherein durch direktes Zusammenbringen der beiden Stoffe erhalten hätten — dann können wir annehmen, dass die beiden Stoffe miteinander in einem Raum zusammengebracht

einen kinetischen Zustand annehmen. Im andern Falle ist dieser nicht gegeben. —

Komplizirter werden die Verhältnisse, wenn zwei oder mehrere reaktionsfähige Stoffe in einen dynamischen Gleichgewichtszustand treten, für dessen Zustandekommen dieselben Bedingungen, wie oben gelten. Es kommen hiebei 4. 6. 8 oder mehr Potentialwerte in Betracht, je nachdem 2. 3. 4 oder mehr Stoffe in Reaktion gegeben werden.

Als erläuterndes Beispiel diene das durch Meyerhoffer [1]) experimentell bekannt gewordene, nämlich die Reaktion von Fe_2Cl_6 auf JH. Die reversible Reaktionsgleichung ist hier

$$Fe_2Cl_6 + 2\,JH \rightleftarrows Fe_2Cl_4\,2\,(HCl) + 2\,J$$

die Umkehrbarkeit ist hier jedoch keine vollständige d. i. die Reaktion findet mehr im Sinne der Gleichung von rechts nach links als von links nach rechts statt, einmal wegen der Schwerlöslichkeit des J, das hiedurch, indem es eben aus der Reaktion zum Teil austritt, an seiner Reversibilität Einbusse erleidet, ferner wegen der verschiedenen Potentialwerte von

Fe_2Cl_6 gegen JH und J gegen $Fe_2Cl_4\,2\,(HCl)$.

Wir erreichen deshalb nicht den Grenzwert der Reaktion wie er im Sinne der Gleichung von rechts nach links zu erwarten wäre, sondern die Reaktion macht vorher Halt und die Mengen der nunmehr in Lösung befindlichen vier Stoffe stehen in einem konstanten Verhältnis, wie es durch das Massengesetz [2]) bedingt ist. Wäre J völlig unlöslich, wodurch es seine Reversibilität vollständig einbüssen würde — was eventuell durch Zusatz eines sonst völlig indifferenten Stoffes sich praktisch erreichen liesse — so würden wir den Grenzwert der Reaktion vollkommen erlangen d. i. sämmtliches JH würde zu J oxydirt werden. In einer analogen Reaktion

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = Fe_2Cl_4\,2\,(HCl) + S$$

wird dies wegen der Unlöslichkeit des S (praktisch so gut wie vollständig) erreicht. Theoretisch gilt jedoch ebenso wie im vorigen Falle die Gleichung

$$Fe_2Cl_6 + H_2S \rightleftarrows Fe_2Cl_4\,2\,(HCl) + S$$ [3])

Kehren wir zu unsrer ersten Gleichung

$$Fe_2Cl_6 + 2\,HJ \rightleftarrows Fe_2Cl_4\,2\,(HCl) + 2\,J$$

---

1) Meyerhoffer, über beschl. und verzög. Wirkungen. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 586.

2) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie pag. 343.

3) Vergl. pag. 29.

zurück, so gelten für die vier Stoffe folgende einzelnen Reversibilitätsgleichungen

$$J + JH \rightleftarrows JH + J$$
$$Fe_2Cl_6 + Fe_2Cl_4 2(HCl) \rightleftarrows Fe_2Cl_4 2(HCl) + Fe_2Cl_6$$
$$Fe_2Cl_6 + 2JH \rightleftarrows Fe_2Cl_4 2(HCl) + 2J.$$

In dem vollkommenen Verlauf der Gesammtreaktion stört nur die Einzelgleichung.

$$2J + Fe_2Cl_4 2(HCl) = Fe_2Cl_6 + 2HJ.$$

Denn die beiden andern sind ideal reversibel und von der Masse unabhängig, wie vorher gezeigt wurde. Lassen wir deshalb die Gesammtreaktion bei einem Ueberschuss von JH verlaufen, so wird die erste Gleichung nicht gestört, (in der zweiten kommt JH nicht vor) wohl aber wird unsere dritte und zwar die störende Einzelgleichung verändert, indem das J durch seine öftere Begegnung mit JH in der Zeiteinheit sich mehr mit diesem „beschäftigt", d. i. in kinetischen Zustand tritt als mit dem $Fe_2Cl_4 2(HCl)$. Wir müssen also durch Zusatz von JH den Grenzwert der Reaktion, wie er durch Gleichung

$$Fe_2Cl_6 + 2JH = Fe_2Cl_4 2(HCl) + 2J$$

gegeben wäre, näher kommen.

Dies wurde von Meyerhoffer experimentell bestätigt[1]). Umgekehrt wäre ein Zusatz von $Fe_2Cl_4 2(HCl)$ der Erreichung des Grenzwertes hinderlich, was bis jetzt nicht experimentell geprüft wurde. Wir begnügen uns damit an diesem einen Beispiel den nach der Reaktion eintretenden kinetischen Zustand eingehender erörtert zu haben, indem für andere derartige Fälle dieselben Erwägungen gelten. Aus demselben Grunde und weil für vorliegende Arbeit unwesentlich, können wir auf ein Beispiel verzichten wo drei Stoffe in wechselseitige Reaktion treten und nachher ein dynamischer Gleichgewichtszustand zwischen nunmehr sechs Stoffen mit sechs Potentialwerten eintritt. Ein Beispiel hiefür wäre die reversible Reaktion

$$Mn_2Cl_6 + HJ + HBr \rightleftarrows Mn_2Cl_4 2HCl + J + Br.$$

Es erübrigt nur noch an dieser Stelle einige Nachträge zu bringen.

Wir haben pag. 20, 21 unter den Stoffen, die zu konstanten Ketten kombinirbar sind, einige eingeklammert.

Während wir bei $Cl + HCl$ das HCl noch einigermassen unter

1) Meyerhoffer, über beschl. und verzög. Wirkungen. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 586.

gewöhnlichen Umständen (hauptsächlich kommt Temperatur in Betracht) als ein Nichtreduktionsmittel auffassen können, ist dies bei Br H und gar bei J H nicht mehr der Fall. Solche Lösungen $Br + BrH$, $J + JH$ und theoretisch auch $Cl + ClH$ sind bereits Gemische, die in einem von der Menge unabhängigen dynamischen Gleichgewichtszustand stehen. Bezüglich ihrer Potentialwerte gilt das unter pag. 25, 26 gesagte. Dieser ist also nicht von der Masse unabhängig und ändert sich mit der Wahl des Vergleichspotentials. Solche Gemische bieten jedoch, falls die Mengenverhältnisse annähernd gleich sind, bezüglich Konstanz das denkbar günstigste, da eine durch Stromarbeit eintretende Aenderung der Mengenverhältnisse praktisch vollständig vernachlässigt werden kann.

Für die Säuren $HClO_3$, $HBrO_3$, HJO_3 gilt annähernd dasselbe, indem durch die Stromarbeit Reaktionsprodukte wie H Cl, H Br, H J, und eine Menge von Zwischenprodukten entstehen, mit denen sie in einen kinetischen Zustand treten. Konstanz wird naturgemäss wie oben, nur erreicht, wenn die vielen möglichen Reaktionsprodukte von vornherein zugesetzt werden. Wir haben diese drei Stoffe ebenso wie $CrO_3 + H_2SO_4$ hauptsächlich aus andern Gründen unter die Kategorie der relativ konstanten Ketten aufgenommen, worauf wir nochmals zurückkommen werden.

Nachtrag zu den inkonstanten Ketten.

Wir haben pag. 18 als zweiten Faktor zur teilweisen Kompensirung des Spannungsabfalls ausser der Diffusion noch den eintretenden kinetischen Zustand angeführt. Der Sachverhalt ist mit Benützung des Beispiels

Pt Fe SO_4 (H_2SO_4) — K Cl — elektroneg. Vergleichspotential, folgender: Tritt durch die Stromarbeit rings um die Elektrode eine Schicht $Fe_2(SO_4)_3$ auf — es sei dies eine denkbar idealste Schicht und von molekularer Dicke — so tritt diese sofort mit der zunächst liegenden Schicht Fe SO_4 in kinetischen Zustand, wodurch aber das $Fe_2(SO_4)_3$ an Ort und Stelle zurückgebildet wird nach Gleichung

$$Fe_2(SO_4)_3 + FeSO_4 = FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3.$$

Da diese Gleichung auch im umgekehrten Sinne gilt, so wird der Vorgang auch wieder rückwärts stattfinden. Dies ist aber jetzt nur theilweise der Fall, indem die gebildete zweite Schicht $Fe_2(SO_4)_3$ ebenso gut mit einer dritten Fe SO_4 = als mit der ersten Fe SO_4 Schicht reagirt. Es kann deshalb der kinetische Zustand ebensowenig wie die Diffusion den Spannungsabfall verhindern, wohl aber abschwächen.

Der Effekt beider kompensirenden Kräfte ist der gleiche; beide vollziehen eine Mischung des Reaktionsproduktes mit der übrigen Flüssigkeit.

Nachtrag zum Mischungsgesetz (pag. 23 ff.).

Wir sind nunmehr im Stande, das Mischungsgesetz allgemein und in allgemein gültiger Form auszusprechen.

Darnach wird es lauten:

Eine Kombination, die beiderseits gebildet ist von Stoffgemischen verschiedenen Potentials, strebt darnach, falls kein kinetischer Zustand innerhalb der einzelnen Stoffgemische vorhanden ist, das maximum an elektrischer Arbeit abzugeben

d. i. Die Potentialdifferenz der ganzen Kombination ist gegeben durch die Summe der beiden äussersten Potentialwerte der einzelnen Gemische.

Daraus lässt sich sofort der Schluss ziehen, dass ein durch Stromarbeit auftretendes Reaktionsprodukt, das nunmehr einen kinetischen Zustand ermöglicht, einen Spannungsabfall bedingen wird, ferner dass durch Anwesenheit oder Zusatz eines nicht reversiblen Stoffes von der Eigenschaft, dass er ein etwa störendes Reaktionsprodukt beim Entstehen jeweils beseitigt, die obige Bedingung aufrecht erhalten bleibt und ein Spannungsabfall nicht eintritt. Dies benützen wir ja gerade um inkonstante Ketten relativ konstant und damit einer Messung zugänglich zu machen (pag. 26). Was wir hiebei jedoch eigentlich vornehmen, wird das folgende Kapitel zeigen.

Transformation des chemischen Potentials.

Wenn wir uns die Frage vorlegen, ob es mit Hilfe zweier Stoffe verschiedenen Potentials möglich sei, durch deren Reaktion zu einem Stoff von höherem Potential zu gelangen, als es einem der beiden reagirenden Stoffe zukommt, so ist diese Frage eigentlich nur experimentell zu beantworten. Hierin mag wohl der wesentliche Grund liegen, weshalb man bis jetzt diese Frage nicht mit Sicherheit entscheiden konnte, da es eben bis vor kurzer Zeit an einem Massstab fehlte, chemische Intensitätsgrössen (Potentiale) ähnlich wie einen Temperaturgrad oder irgend einen andern Potentialwert zahlengemäss messen zu können.

So können wir beispielsweise bei der Reaktion des H_2O_2 auf $FeSO_4$ (H_2SO_4) nach der (nicht umkehrbaren) Gleichung

$$H_2O_2 + 2\,FeSO_4,\ H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$$

nicht ohne weiteres entscheiden, ob das gebildete $Fe_2(SO_4)_3$ einen höheren Potentialwert besitzt als das zur Bildung desselben verwendete H_2O_2. Ebenso wenig können wir bei der (nicht umkehrbaren) Reaction

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_3 + H_2O = 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4$$

entscheiden, ob das gebildete $FeSO_4$ stärker elektropositiv ist als das angewendete H_2SO_3, denn die bekannte stärkere Reduktionsleistung des $FeSO_4$ gegenüber der H_2SO_3 könnte ja auch zum Teil durch andere Umstände bedingt sein, als allein durch den Potentialwert, ebenso wie die Arbeitsleistung einer galvanischen Kette nicht allein durch deren elektromotorische Kraft bestimmt ist.

Erst die Erkenntnis der Proportionalität zwischen chemischen und elektrischen Potential[1]) eines Stoffes giebt uns die Möglichkeit an die Hand, chemische Potentialgrössen unabhängig von zufälligen andern Faktoren relativ leicht und zuverlässig bestimmen zu können. Und so sind wir sofort in Stand gesetzt, entscheiden zu können, dass in unserm ersten Falle das gebildete $Fe_2(SO_4)_3$ einen höhern elektronegativen Potentialwert besitzt als das angewendete H_2O_2, ebenso dass das $FeSO_4$ einen höheren elektropositiven Wert besitzt als das hiefür angewendete H_2SO_3. Dies heisst aber nichts anders, als dass wir mit den ursprünglich zu Hilfe genommenen Potentialwerten des H_2O_2 resp. H_2SO_3 durch deren Reaktion auf $FeSO_4$ resp. $Fe_2(SO_4)_3$ zu einem höhern Potentialwerte gelangten, d. i. eine Potentialtransformation vorgenommen haben.

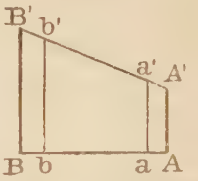
Theoretisch lässt sich jedoch obige Frage im Voraus und allgemein entscheiden. Bezeichnen wir mit AA′ und BB′ Fig. 7 pag. 38 die Potentialwerte eines reversiblen Stoffes in zwei benachbarten Oxydationsstufen — eine mittlere sei also nach dem Gesetz der konstanten Proportionen nicht möglich — so wird falls wir einen nicht reversiblen elektropositiven Stoff von einem mittleren Potentialwert etwa aa′ auf die elektronegative Oxydationsstufe (BB′) des reversiblen Stoffes reagiren lassen, durch diese Reaktion d. i. durch die Reduktion des elektronegativen Stoffes (BB′) das System auf den Potentialwert AA′ gelangen. Dieser ist aber um den Betrag aa′—AA′ elektropositiv grösser d. i. wir haben aa′ um diesen Betrag erhöht (transformirt). Dies findet beispielsweise statt, wenn wir H_2SO_3 (aa′) auf $Fe_2(SO_4)_3$ (BB′) reagiren lassen nach der bekannten nicht umkehrbaren Gleichung. —

Lassen wir andrerseits einen nicht reversiblen elektrone-

1) Vergl. Einleitung pag. 9, 12 und Litteraturangaben.

negativen Stoff vom Potentialwerte bb′ auf den elektropositiven AA′ reagiren, so befindet sich das System nach der Reaktion auf dem Werte BB′. Wir haben hier nach elektronegativer Seite hin um den Betrag BB′ — bb′ transformirt. Dies findet statt, wenn wir H_2O_2 (H_2SO_4) auf $FeSO_4$ reagiren lassen.

Fig. 7.



Der nicht reversible Stoff geht hiebei von seinem Intensitätsniveau fast bis auf null herab, d. i. er wird indifferent H_2SO_3 geht in H_2SO_4 über, H_2O_2 in H_2O. Diese Erscheinung mit Hilfe zweier Potentialwerte durch deren Ausgleich zu einem höheren dritten zu gelangen, als es einem der beiden ursprünglichen zukam, ist nur der chemischen Energieform eigen und in jeder andern unmöglich oder wenigstens nur auf Umwegen möglich. Die Potentialtransformation in der chem. Energieform gründet sich offenbar auf das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Wäre es in obigen Fällen möglich, dass BB′ (resp. AA′) durch Ausgleich mit aa′ (resp. bb′) einen beliebigen Zwischenwert annehmen könnte, so wäre eine Transformation unmöglich. Doch der reversible Stoff kann in seinen Potentialwerten, die seinen einzelnen Oxydationsstufen zukommen, nur sprungweise von dem einen in den nächsten übergehen. Mittlere Potentialwerte sind unmöglich, da mittlere Oxydationsstufen unmöglich sind. (Wir haben ja zunächst benachbarte vorausgesetzt.)

Die Bedingungen, die nun für das Zustandekommen einer Potentialtransformation massgebend sind, sind leicht ersichtlich.

1) Wir benötigen hiezu eines reversiblen Stoffs und eines nicht reversiblen.

2) Der Potentialwert des letzteren muss zwischen zwei benachbarten Oxydationsstufen eines reversiblen Stoffes stehen.

3) Es muss eine Reaktion zwischen dem reversiblen und nicht reversiblen möglich sein, d. i. der eine muss elektropositiv oder negativ gegenüber dem andern auftreten. — Die Grösse des Transformationsbetrages hängt ab von der Stellung des Potentialwertes des nicht reversiblen Stoffes zwischen den zwei benachbarten Potentialwerten eines reversiblen Stoffes und ist gegeben durch die Differenz des Potentialwertes des nicht reversiblen Stoffes und des Potentialwertes des aus der Reaktion hervorgehenden reversiblen Stoffes. Diese Grösse lässt sich nie theoretisch vorher sagen, sondern kann nur experimentell entschieden werden.

Wir glauben die Sachlage am besten mittelst einiger Beispiele erklären zu können. —

Nicht reversible Stoffe können wir finden unter der Rubrik: Konstante Ketten pag. 21.

Reversible unter der Rubrik: Inkonstante Ketten pag. 22, und wir machen hier auf den innigen Zusammenhang aufmerksam, der besteht zwischen:

Nicht reversiblen Stoffen, Konstanten Ketten, nicht umkehrbaren Reaktionen, nicht umkehrbaren Ketten, keines kinetischen Zustandes, transformationsfähigen Stoffen, ferner: Reversiblen Stoffen, Inkonstanten Ketten, umkehrbaren Reaktionen, umkehrbaren Ketten, kinetischen Zustandes, Transformatoren (resp. was bereits ersichtlich sein dürfte Katalysatoren).

Wollen wir nun beispielsweise den Potentialwert der Luft (resp. H_2O_2) durch Reaktion auf einen reversiblen Stoff transformiren, so können wir dazu jeden reversiblen Stoff nehmen, der in zwei benachbarten Oxydationsstufen und damit auch benachbarten Potentialwerten, den Potentialwert der Luft (resp. H_2O_2) zwischen sich stehen hat. Wir erhalten stets durch den Ausgleich der Luft (resp. H_2O_2) mit der niederen Oxydationsstufe die höhere mit entsprechend höherem Potentialwert, als er der Luft (resp. H_2O_2) zukommt. Wir können hiezu, wie später ersichtlich Mangansalze, Kobaltsalze, Eisensalze in ihren niederen Oxydationsstufen verwenden. Dieselben Salze in ihren höheren Oxydationsstufen können in gleicher Weise verwendet werden, um durch Reaktion mit z. B. H_2SO_3 das System auf einen höheren elektropositiven Potentialwert zu bringen als es dem H_2SO_3 zukommt. Es ist hiebei gleichgültig, bei Stoffen die mehrere höhere Oxydationsstufen besitzen, von welcher man ausgeht. Das System kommt immer auf denselben Endzustand und dessen Potentialwert ist stets ein bestimmter, der von der Natur des sich bildenden Stoffes abhängt. Das heisst aber nichts anderes, als die Grösse der Transformation (der Transformationsbetrag, in unserer Fig. die Differenz $aa' - AA'$ resp. $BB' - bb'$) ist ein ganz bestimmter und es ist nicht gleichgültig, ob wir mit Hilfe von H_2SO_3 ein Mangansalz auf die Stufe $MnSO_4$, oder ein Kobaltsalz auf die Stufe $CoSO_4$ bringen. Im ersten Falle bringen wir das System auf den Potentialwert des $MnSO_4$, im andern Falle auf den Wert $CoSO_4$, beide $MnSO_4$ und $CoSO_4$ sind aber nicht gleich. Die Differenz der Potentialwerte von H_2SO_3 und $MnSO_4$ ist grösser, als die von H_2SO_3 und $CoSO_4$ d. i. mit Mangansalz erreichen wir einen grösseren Transformationsbetrag als mit Kobaltsalz. —

Um ferner ein Beispiel zu erwähnen:

Wollen wir mit $Cr O_3 (H_2 SO_4)$ durch Reaktion mit einem reversiblen Stoff das System auf einen höher elektronegativen Potentialwert bringen, so leuchtet sofort ein, dass hiezu von vornherein nur reversible Stoffe in Betracht kommen können, die auch höher elektronegative Potentialwerte zulassen, als den der $Cr O_3 (H_2 SO_4)$ zukommenden. Wollten wir mit Hilfe von Kupfersalzen eine Transformation vornehmen, so kämen wir zu keinem Ziele; denn Kupfer lässt keine Oxydationsstufe zu, in der es elektronegativer als $Cr O_3 (H_2 SO_4)$ ist.

Wohl aber können Mangan (und Eisen-) salze in Betracht kommen, aber auch nur unter der Bedingung, dass nicht gerade der Potentialwert einer Oxydationsstufe z. B. des Mangans mit dem Potentialwert von $Cr O_3 (H_2 SO_4)$ genau zusammenfällt. D. i. der Potentialwert von $Cr O_3 (H_2 SO_4)$ muss eben zwischen die Potentialwerte zweier benachbarter Oyydationsstufen des Mangans fallen.

Dies ist nun — wir können fast sagen — zufälliger Weise der Fall, indem $Cr O_3 (H_2 SO_4)$ in der Spannungsreihe der Flüssigkeiten zwischen zwei benachbarten Oxydationsstufen des Mangans fällt [1]). Wir können also mit $Cr O_3 (H_2 SO_4)$ und einem Mangansalz, das ebenso gut in der Oxydul, als Oxydstufe verwendet werden kann, eine Transformation nach einer höheren und damit stärker elektronegativen Stufe vornehmen. Wir müssen uns hiebei vergegenwärtigen, dass bei Stoffen, die viele Oxydationsstufen zulassen (wie z. B. bei Mangan), eine mittlere Stufe gegen die vorhergehende als elektronegativ, gegenüber der folgenden als elektropositiv aufgefasst werden kann, und so in gleicher Weise gegenüber einem andern Stoffe von anderm Potentialwerte. Dies liegt eben im Wesen der reversiblen Stoffe.

In gleicher Weise wie bei $Cr O_3 (H_2 SO_4)$ können wir bei den Säuren $H Cl O_3$, $H Br O_3$, $H J O_3$, im Voraus entscheiden, dass wir nur mit reversiblen Stoffen, die einen höher elektronegativen Wert zulassen, als er diesen Säuren zukommt, eine Potentialerhöhung des Systems vornehmen können und naturgemäss auch nur, wie oben, mit der Einschränkung, dass nicht der Potentialwert einer Oxydationsstufe des reversiblen Stoffes mit dem Potentialwert der betreffenden Säure zusammenfällt.

Thatsächlich sind aber auch hier Mangan- (oder Eisen-) salze verwendbar. Diese letzteren Stoffe $H Cl O_3$, $H Br O_3$, $H J O_3$, die

1) pag. 93.

wir nach pag. 35 infolge ihrer Reaktionsprodukte nicht mehr zu den vollkommen nicht reversiblen Stoffen zählen dürfen, legen uns die Frage nahe, ob wir mit Hälfe zweier reversibler Stoffe zu einer Potentialtransformation gelangen können. Wir haben ja oben als erste und dritte Bedingung der Transformation die Reaktion eines nicht reversiblen auf einen reversiblen Stoff angeführt, wobei wir stets, wenn die zweite Bedingung ebenso erfüllt ist, zu einer Transformation gelangen.

Lassen wir nun zwei reversible Stoffe auf einander reagiren, der eine muss also elektropositiv resp. negativ gegenüber dem andern sein — so wissen wir von pag. 33, dass ein kinetischer Zustand eintritt und zwar zwischen nunmehr vier Stoffen mit vier Potentialwerten. Es treten also ausser den zwei anfänglichen Potentialwerten noch zwei auf. Diese können nun je nach der Natur der Stoffe grösser oder kleiner oder gleich den ursprünglichen sein.

Bringen wir beispielsweise J mit Fe_2Cl_4 zusammen, so treten die Potentialwerte der Stoffe Fe_2Cl_6 und JH auf, von denen Fe_2Cl_6 elektronegativer als J ist, und JH elektropositiver als Fe_2Cl_4. Wir hätten also in diesem Falle zwei Potentialwerte erhalten, die grösser sind als die angewendeten. Wären wir aber umgekehrt vorgegangen und hätten JH auf Fe_2Cl_6 reagiren lassen, wobei wir ja bekanntlich zu demselben dynamischen Gleichgewichtszustand kommen, wie bei der umgekehrten Reaktion, so wären die beiden entstehenden Potentialwerte Fe_2Cl_4 und J nunmehr kleiner als die ursprünglichen, d. i. wir können je nachdem wir in der einen oder andern Richtung einer reversiblen Reaktionsgleichung die Reaktion vornehmen, höhere Potentialwerte in das System hineinbringen, oder niedrigere, oder auch gleiche. Doch was eine derartige durch Reaktion zweier reversibler Stoffe im günstigen Falle auftretende Potentialtransformation wesentlich unterscheidet von einer Transformation durch einen reversiblen und nicht reversiblen Stoff ist erstens, dass dabei stets zwei neue Potentialwerte auftreten, ein elektropositiver und ein elektronegativer und zweitens, dass diese wegen des kinetischen Zustandes nur eine vorübergehende Existenz haben, während bei unserer ersten Art von Transformation das System in vollständigen Ruhezustand gelangt, d. i. das System nimmt einen Potentialwert an, der in keiner Weise mehr rückgängig gemacht wird.

Wir benötigen dieser Transformation durch 2 reversible Stoffe nur in einem Falle und kommen im experimentellen Teil darauf zurück.

Die Frage, ob mit Hilfe zweier nicht reversibler Stoffe eine Transformation zu erreichen ist, bedarf keiner grossen Ueberlegung. Sie lässt sich sofort mit Nein beantworten. Reagirt z. B. H_2O_2 auf K_2SO_3 oder H_2SO_3, so gelangt das System auf das Intensitätsniveau null, d. i. das Reaktionsprodukt (K_2SO_4, H_2SO_4) wird so gut wie indifferent. —

Wir kehren nun zu unserer ersten und vollkommensten Art der Transformation zurück und können diese offenbar, wenn unsere spekulativen Betrachtungen richtig sind, gewissermassen auch technisch verwerten.

Stellen wir uns eine elektrische Kombination her:

$$Pt\ H_2\ O_2\ (H_2SO_4) — H_2SO_4 — Pt,\ H_2SO_3\ (H_2SO_4,)$$

so wird diese uns offenbar Arbeit leisten können mit der Potentialdifferenz $H_2O_2 — H_2SO_3$. Ganz analog können wir uns eine Kette denken

$$Pt\ Luft\ (H_2SO_4) — H_2SO_4 — Pt\ H_2SO_3\ (H_2SO_4)$$

und können diese technisch etwa so ausführen, dass wir zwei Thonzellen mit verdünnter H_2SO_4 in ein grösseres Gefäss mit verd. H_2SO_4 stellen, in jede Thonzelle eine platinirte Platinelektrode stellen und nun durch die eine Luft und durch die andere H_2SO_3 durchleiten. Geringfügige Stromarbeit vorausgesetzt, wird uns eine solche Kette ebenfalls elektrische Arbeit leisten und zwar mit der Potentialdifferenz Luft $— H_2SO_3$. Nun wollen wir in jede Thonzelle etwas Eisensalz bringen, wobei es gleichgültig ist, ob wir $FeSO_4$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ verwenden. Nehmen wir $FeSO_4$ so wird dies auf der linken Seite durch die Luft in $Fe_2(SO_4)_3$ übergeführt, nehmen wir $Fe_2(SO_4)_3$, so wird dies auf der rechten Seite von der H_2SO_3 in $FeSO_4$ verwandelt. Ob wir das eine oder das andere ($FeSO_4$ oder $Fe_2(SO_4)_3$) genommen haben, jedenfalls befindet sich unsere Kette bald in folgender Zusammenstellung

$$Pt\ Fe_2(SO_4)_3\ Luft\ (H_2SO_4) — H_2SO_4 — Pt\ H_2SO_3\ FeSO_4\ (H_2SO_4).$$

Lassen wir nunmehr unsere Kette Arbeit leisten, wobei wir beständig Luft und H_2SO_3 zuführen, so arbeitet sie nicht mehr mit der Potentialdifferenz Luft $— H_2SO_3$, sondern nach dem Mischungsgesetz, — das hier in reiner Form gilt — mit der Potentialdifferenz $Fe_2(SO_4)_3 — FeSO_4$; diese ist aber grösser als die von Luft $— H_2SO_3$.

$Fe_2(SO_4)_3$ geht hiebei durch die Stromarbeit stets in $FeSO_4$ über, wird aber durch die fortwährende Zufuhr von Luft stets zurückgebildet in $Fe_2(SO_4)_3$, anderseits geht $FeSO_4$ durch Stromarbeit in $Fe_2(SO_4)_3$ über, welches durch die stets zugeführte

H_2SO_3 wieder in $FeSO_4$ zurückgebildet wird. Was wir hier durch den Zusatz von Eisensalz erreichen, ist nichts anderes als eine Potentialtransformation und zwar auf beiden Seiten. Verbraucht wird hiebei nur Luft und schweflige Säure, und trotzdem arbeitet uns die Kette mit einer grösseren Potentialdifferenz als sie diesen beiden Stoffen zukommt. Und da die Arbeitsleistung bekanntlich mit dem Quadrate der Potentialdifferenz wächst, so sind die Vortheile die uns der blosse Zusatz von Eisensalz gewährt, leicht ersichtlich. An Energie gewinnen wir naturgemäss nicht das geringste, sowenig wir an Energie gewinnen, wenn wir zwei Accumulatoren hintereinander oder parallel geschaltet entladen. Was wir gewinnen ist elektrische Leistung auf Kosten der Zeit. Eine bestimmte Menge H_2SO_3 und Luft wird eben in einer kürzeren Zeit verbraucht sein, als es ohne Zusatz des Eisensalzes vor sich gegangen wäre. — (Statt Eisensalz hätten wir in gleicher Weise Mangan, Kupfer, Kobalt oder andere Metallsalze nehmen können und hätten auch nicht notwendig auf beiden Seiten der Kette dasselbe Metallsalz zu zerwenden. Je nach der Wahl dieser Salze können die Transformationsbeträge und die erreichbare Gesammtpotentialdifferenz verschieden ausfallen. —) .

Was wir nun in unserer obigen Kette räumlich von einander getrennt vornehmen[1]), um zu einer erhöhten elektrischen Leistung zu gelangen, können wir nunmehr auch in einem und demselben Raume rein chemisch vor sich gehen lassen, und gelangen hiedurch zu einer erhöhten chemischen Leistung. D. i. wir können H_2SO_3 und Luft zusammen durch eine Metallsalzlösung leiten, der Effekt wird eine Reaktionsbeschleunigung zwischen H_2SO_3 und Luft sein. Während wir also im ersten Falle die Potentialtransformation elektrisch ausnützen, nützen wir sie im zweiten Falle chemisch aus, und erreichen dadurch, was uns meist erwünscht ist, eine Reaktionsbeschleunigung zwischen zwei unter gewöhnlichen Umständen langsamer auf einander reagirenden Stoffen.

Darnach dürfte es möglich sein, katalytische Oxydations- (resp. Reduktions)vorgänge auf Grundlage der elektrisch leicht nachweisbaren Potentialtransformation erklären zu können.

[Wir möchten an dieser Stelle bemerken, dass vielleicht Berzelius[2]) einen ähnlichen ursächlichen Zusammenhang vermutete,

---

1) Vergl. Ostwald, Energetik pag 884 oben.

2) Berzelius, Lehrbuch der Chemie V. Aufl. 1856 B. II. pag. 112.

wenn er bei Erklärung der kat. Erscheinungen annimmt, dass „die „Polarität“ vermehrt, vermindert oder verändert wird“. Doch spricht er sich nicht weiter darüber aus.]

Es erübrigt hier einem Einwand zu begegnen, der unschwer gemacht werden kann.

Wenn uns eine Kette, gebildet aus zwei nicht reversiblen Stoffen, durch den blossen (beiderseitigen) Zusatz eines reversiblen Stoffes bis zum völligen Aufbrauch der nicht reversiblen Stoffe mit höherer elektromotorischer Kraft Arbeit zu leisten vermöchte als ohne Zusatz, so würde dies doch dem zweiten Hauptsatze der Energetik widersprechen. Denn da bestimmten Mengen — sagen wir eine gramm-molecel — eines nicht reversiblen Stoffes eine bestimmte Elektrizitätsmenge anhaftet, so müsste die elektrisch zu gewinnende Energie, d. i. das Produkt aus Elektrizitätsmenge und elektromotorischer Kraft grösser ausfallen, wenn wir mittelst eines reversiblen Stoffes die elektrom. Kraft erhöhen als ohne diesen. Dies ist natürlich unmöglich. Der scheinbare Widerspruch erklärt sich dahin, dass eben eine Transformation (Spannungserhöhung) nur anfänglich stattfindet, d. i. solange als die in Betracht kommenden durch die Stromarbeit aus den nicht reversiblen Stoffen entstehenden Produkte noch in keiner nennenswerten Weise sich gebildet haben. Diese Reaktionsprodukte der nicht reversiblen Stoffe, die wir an verschiedenen Stellen als indifferent bezeichnet haben, sind es eben streng genommen nur so lange, als sie in verschwindender Menge vorhanden sind. Dies ist fast immer der Fall, wenn man einer Kette nur den zu einer Spannungsmessung nötigen minimalen Strom entnimmt.

Eine Bestätigung des Gesagten finden wir z. B. bei den Kupfersalzen plus H_2SO_3 (pag. 64), wo bereits eine verschwindende Menge der durch Stromarbeit auftretenden H_2SO_4 die elektromotorische Kraft bedeutend herabdrückt und zwar, was wichtig ist, schliesslich noch unter den Wert, den H_2SO_3 plus H_2SO_4 allein ohne Cu salze hat.

Diese Erscheinung steht auch im Einklang und bildet das Analogon zur chemisch ausgeführten Katalyse, pag. 45[3]), wobei ebenfalls das auftretende Reaktionsprodukt (des nicht reversiblen Stoffes) die Reaktionsbeschleunigung nicht blos vermindert, sondern noch unter den Wert herabdrückt, der ohne den katalysierenden Stoff massgebend wäre.

Auf ähnliche Weise lassen sich wohl bei sämmtlichen Stoffen energetische Bedenken eliminiren.

Sauerstoffkatalyse der schwefligen Säure.

Auf Veranlassung von L. Meyer hat Binnecker[1]) die Reaktionsbeschleunigung zwischen H_2SO_3 und Luft bei Gegenwart von Metallsalzen einer quantitativen Messung unterzogen und benutzte hiezu die als dynamisch zu bezeichnende Methode, ein Gemisch von H_2SO_3 und Luft in gleichförmigem Strome durch die betreffende Metallsalzlösung von 100° zu leiten und nach gewissen Zeitabständen den Zuwachs an gebildeter H_2SO_4 quantitativ chemisch zu bestimmen.

Die Resultate der Untersuchung waren

1) Dass die verschiedenen Metallsalze nicht in gleich günstiger Weise katalysierend wirken.

2) Dass mit der Verdünnung der Lösungen die katalytische Wirkung zunimmt:

3) Dass mit Anreicherung von H_2SO_4 die Katalysationsfähigkeit abnimmt, was speziell für Kupfersalze erwiesen wurde. Ferner ging aus der Untersuchung hervor, dass die Metallsalze sich durch abwechselnde Reduktion und Oxydation an der Reaktion zu betheiligen scheinen und L. Meyer hat selbst bei Stoffen, von denen zwei Oxydationsstufen nicht bekannt sind, solche als in Lösung existenzfähig angenommen.

Doch die Frage, warum durch diese Betheiligung der Metallsalze eine Reaktionsbeschleunigung bedingt sei, konnte dadurch nicht beantwortet werden[2]). — Ostwald[3]) spricht sich hierüber folgendermassen aus:

„Warum aber ein derartiger Vorgang, welcher sehr viel verwickelter ist, als die unmittelbare Oxydation so sehr viel schneller verlaufen kann, als diese, scheint durch diese Annahme (nämlich die der abwechselnden Oxydationen und Reduktionen) nicht anschaulicher gemacht zu werden.“ Dies ist allerdings richtig, denn so wenig wir uns vorstellen können, dass eine Maschine rascher laufen soll, wenn wir noch mehrere Transmissionen mitlaufen lassen, ebenso wenig können wir uns ohne weiteres vorstellen, dass eine Reaktion beschleunigt werden soll, wenn noch andere

---

1) Binnecker, Ueber verschiedene Metallsalze als Sauerstoffübertrager an schweflige Säure. Inaug. Diss. Tübingen 1887. L. Meyer, Ueber Sauerstoffüberträger BB 20, 3058, 1887.

2) L. Meyer, Theoretische Chemie letze Seiten.

3) Ueber Sauerstoffüberträger v. L. Meyer. Referat v. Ostwald. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 347.

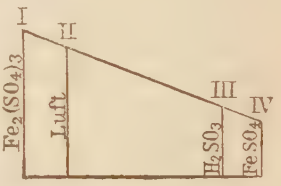
Reaktionen vorausgehen sollen. Es muss also offenbar ein tieferer Grund in diesen abwechselnden Oxydationen und Reduktionen der betheiligten Stoffe zu suchen sein.

Und dieser dürfte, wie wir bereits im vorhergehenden theoretisch ableiteten und ferner experimentell zu bestätigen suchen werden, in der durch die Anwesenheit des reversiblen Stoffes bedingten Potentialtransformation zu suchen sein.

Darnach ist der Sachverhalt folgender:

Leiten wir in eine Lösung z. B. eines Eisensalzes Luft und H_2SO_3 ein, so kommen sofort für das System vier Potentialwerte in Betracht und zwar (nach ihrer Reihenfolge geordnet) der von $Fe_2(SO_4)_3$ I, Luft II, H_2SO_3 III und $FeSO_4$ IV. Der elektronegativen Luft II stehen nun zwei Wege zum Ausgleich offen, entweder mit H_2SO_3 III oder $FeSO_4$ IV. Da $FeSO_4$ stärker elektropositiv ist, wird sie dieses vorziehen. Dadurch geht aber $FeSO_4$ IV über in $Fe_2(SO_4)_3$ I. — Andrerseits stehen der H_2SO_3 III zwei Wege zum Ausgleich offen, entweder mit Luft II oder mit $Fe_2(SO_4)_3$ I. Da letzteres stärker elektronegativ ist, so wird H_2SO_3 dieses vorziehen. Der Prozess verläuft nun aber kontinuirlich. Luft II reagirt auf $FeSO_4$ IV, transformirt hierdurch auf $Fe_2(SO_4)_3$ I, dieses reagirt auf H_2SO_3 III, wodurch wieder Transformation stattfindet auf $FeSO_4$ IV.

Fig. 8.



Darnach beginnt das Spiel wieder von neuem.

Einfach ausgedrückt heisst dies: II reagirt auf IV, dieses geht dadurch über in I, I reagirt nun auf III, wodurch I übergeht in IV. Da II und III stets zugeführt werden, beginnt der Vorgang von neuem. Was nun trotz des verwickelteren Vorgangs eine Reaktionsbeschleunigung bedingt, ist leicht ersichtlich. Sowohl der Luft als der H_2SO_3 bieten sich grössere Potentialwerte zum Ausgleich, als bei direktem Ausgleich derselben möglich wäre.

So ist II—IV grösser als II—III und ebenso I—III grösser als II—III. Dies ist eben nur die Folge der mit dem nicht reversiblen Stoffen Luft und H_2SO_3 durch die Reaktion auf das reversible Eisensalz erreichten Transformation der Potentialwerte.

Würde IV mit III zusammenfallen und I mit II, so wäre keine Beschleunigung möglich. Andrerseits wird die Beschleunigung zunehmen mit Wachsen der Differenz von I—II und III—IV. Diese ist aber für jeden reversiblen Stoff verschieden und von der Natur desselben abhängig.

Wir werden z. B. beim Kupfersalz finden, dass I mit II so

gut wie zusammenfällt, während III und IV anfänglich grosse Differenz aufweisen, später aber bei Anreiherung von H_2SO_4 in einander übergehen. Es wird alsdann der katalysierende Einfluss von Kupfersalz verschwinden müssen (siehe pag. 64), was auch Binnecker dynamisch bestätigt hat. (Wir kommen darauf zurück).

Wenn nun auch der gesammte Oxydationsprozess zwischen H_2SO_3 und Luft hauptsächlich in der zuerst geschilderten Weise verläuft, so ist doch klar, dass auch der direkte Ausgleich zwischen Luft und H_2SO_3 nicht dadurch unterdrückt wird. Denn bei der ebenfalls vorhandenen, wenn auch geringeren Potentialdifferenz II—III ist auch ein direkter Ausgleich geboten, sobald eben aktive Molekeln von II und III in Lösung aufeinander treffen. Doch wird dieser durch direkten Ausgleich von H_2SO_3 mit Luft gegebene Oxydationsbetrag nie grösser ausfallen, ja jedenfalls kleiner sein, als wenn wir H_2SO_3 und Luft in reinem Wasser sich ausgleichen lassen. Dieser Betrag kommt also gegenüber dem nach dem ersten Prozess erreichbaren nicht besonders in Betracht. Nach Binnecker lässt er sich für gute Katalysatoren zu höchstens $^1/_6$ bei minderwertigen zu höchstens $^1/_3$ des ersteren ungefähr berechnen.

Wir haben nun noch Rücksicht zu nehmen auf die Potentialwerte I und IV, also die von $Fe_2(SO_4)_3$ und $FeSO_4$. Aus deren Reaktion resultirt nur ein kinetischer Zustand (pag. 31). — Hierin liegt der grosse Unterschied, ob wir die mit Hilfe eines oder zweier nicht reversibler Stoffe durch Reaktion auf einen reversiblen erreichbare Transformation elektrisch ausnützen oder chemisch. Im ersten Falle, wo wir ja Oxydation und Reduktion räumlich getrennt (pag. 42) vornehmen, verhindern wir durch die stetige Zufuhr von Luft einerseits und H_2SO_3 andrerseits das Auftreten eines kinetischen Zustandes. Im zweiten Falle jedoch, wo wir Oxydation und Reduktion chemisch vornehmen und in einen Raum verlegen, besteht dieser kinetische Zustand vollkommen und wird sich auch wohl aktiv betheiligen. Welche Rolle ihm hiebei zukommen wird, mag folgende Ueberlegung zeigen.

Lassen wir eine Lösung von z. B. Kaliumsulfit an der Luft sich oxydieren, so wird zunächst die oberste Schicht K_2SO_3 in K_2SO_4 übergehen. Damit die nächste der Oxydation zugänglich wird, muss die nunmehr oberste Schicht K_2SO_4 mit der nächsten K_2SO_3 in Diffusion treten, wodurch neues K_2SO_3 an die Oberfläche gelangt und mit der Luft in Berührung kommt. Also nur die Diffusion wird es bewirken, dass nach und nach sämmtliches K_2SO_3 oxydirt wird.

Lassen wir in gleicher Weise eine Lösung von $FeSO_4$ (H_2SO_4) sich an der Luft oxydiren, so wird sich ebenfalls zunächst eine Schicht $Fe_2(SO_4)_3$ bilden.

Nun sorgt nicht nur die Diffusion zwischen $Fe_2(SO_4)_3$ und $FeSO_4$ dafür, dass neues $FeSO_4$ an die Oberfläche gelangt, sondern die zwischen $Fe_2(SO_4)_3$ und $FeSO_4$ herrschende Potentialdifferenz sorgt für eine Zurückbildung des $Fe_2(SO_4)_3$ in $FeSO_4$ an Ort und Stelle (pag. 18, 35). Die Molekeln brauchen sich also nicht durcheinander hindurch zu zwängen, wie bei der Diffusion, sondern sie können an Ort und Stelle bleiben und durch den blossen Austausch ihrer verschiedenartigen Ladungen findet dasselbe statt, was die Diffusion nur langsam besorgt, nämlich eine Mischung des Ganzen. Während wir im ersten Beispiel bei einem nicht reversiblen Stoffe K_2SO_3 die Oxydation etwa durch mechanisches Umrühren beschleunigen können, übernimmt bei der Oxydation eines reversiblen Stoffes der auftretende kinetische Zustand diese Funktion und zwar intermolekular. Wir können deshalb den kinetischen Zustand, der in reversiblen Stoffgemischen herrscht, wohl als ein intermolekulares Rührwerk auffassen und müssen ihm auch als solches eine vielleicht nicht geringe Bedeutung bei der Katalyse zusprechen.

Wie viel von der Reaktionsbeschleunigung diesem Faktor zuzusprechen ist, könnte experimentell wohl dadurch entschieden werden, dass man den Oxydations- und Reduktionsvorgang bei der Katalyse des H_2SO_3 in zwei Phasen vornehmen würde. Damit liesse sich alsdann auch wohl eine Beweisführung für das hypothetische Kapitel vorliegender Arbeit: der kinetische Zustand (pag. 31) erbringen. Für unser allgemeines Thema: Oxydations- und Reduktionsketten kommt nur der erste und wahrscheinlich wichtigste Faktor für katalytische Oxydationsvorgänge beruhend auf Potentialtransformation in Betracht und wir haben uns die Aufgabe gestellt, das Vorhandensein derselben und die Grösse des Transformationsbetrages für eine Anzahl von katalysirend wirkenden Stoffen zu ermitteln. Wir haben hiefür als die für die Katalyse der schwefligen Säure in Betracht kommende Stoffe Mangan-, Eisen-, Kupfer- und Kobaltsalz untersucht. Ferner haben wir den Einfluss, den Mangansalz einer Lösung von CrO_3 (H_2SO_4) zugesetzt in potentieller Hinsicht ausübt, in Untersuchung gezogen und die gefundene Potentialerhöhung spricht auch hier für die bekannte Thatsache, dass CrO_3 (H_2SO_4) mit $MnSO_4$ versetzt rascher oxydirend wirkt, als ohne $MnSO_4$. Die übrigen noch gemessenen Stoffe stehen nur mit unserem allgemeinen Thema

in Zusammenhang und es kam uns hiebei, sowie bei allen übrigen Stoffen, wesentlich darauf an, die Veränderungen der Potentialwerte mit zunehmender Temperatur zu studiren.

Da es chemisch bekannte Thatsache ist, dass Oxydationsmittel mit steigender Temperatur an Oxydationsfähigkeit, Reduktionsmittel an Reduktionsfähigkeit zunehmen, so musste sich dies auch in potentieller Hinsicht bemerkbar machen, d. i. die Potentialkurven der Oxydationsstoffe mussten nach elektronegativer Seite aufsteigen, die von Reduktionsmitteln nach elektropositiver Seite hin. Ferner ist zu vermuten, dass die Kurven nicht immer in einer geraden Linie verlaufen würden, d. h., dass der Temperaturkoeffizient nicht für jeden Temperaturgrad derselbe ist, was wie wir sehen werden hauptsächlich bei Reduktionsmittel der Fall ist. Bei Oxydationsmitteln verlaufen die Kurven immer in einer annähernd geraden Linie.

Experimenteller Theil.

Messapparate.

Zur Messung der Potentialwerte von Oxydations- und Reduktionsstoffen diente ein Wiedemann'sches Spiegelgalvanometer mit dünndrähtigen Spulen und Oeldämpfung. Mit letzterer konnte vollständige Aperiodicität erreicht werden, was oft gerade zu unbedingt erforderlich war. Galvanometer, Fernrohr und Skala waren auf einem Gestell angebracht, daher theoretische Konstanz des Aichungswertes, in praxi allerdings nur angenähert; jedoch war die Aichung während der Dauer einer Bestimmungsreihe, die oft Stunden in Anspruch nahm, sehr konstant, wie die des öfteren vorgenommenen Kontrollmessungen zeigten.

Die Aichung geschah mit einem Normalelement nach Clark (von Hartmann & Braun in Frankfurt), das kurz zuvor von der Physikalischen Reichsanstalt in Berlin, geprüft worden war. Die Potentialdifferenz wurde angegeben zu

$$1{,}438 - 0{,}0012\,(t - 15)\ \text{Volt}$$

mit einem Genauigkeitsgrad von $\pm$ 0,002 Volt.

Die Messungen geschahen nach der Ohm'schen Methode. Als äusserer Widerstand diente ein Graphitwiderstand, der durch Ziehen eines Bleistiftstriches auf Mattglas hergestellt wurde. (Die Stromzuführung geschieht hiebei durch Kissen von Staniol, die durch gute Klemmschrauben angepresst werden. Gegen Feuchtig-

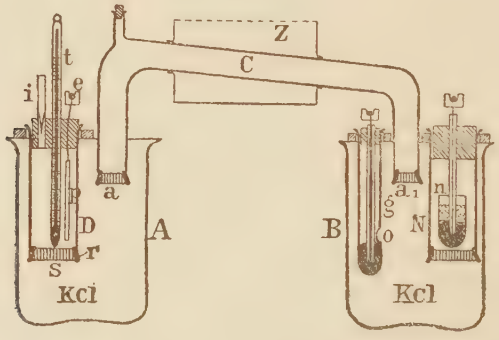
keit schützt man durch einen Wachsüberzug. Die durch Temperaturschwankungen bedingten Aenderungen des Graphitwiderstandes vermeidet man durch Einbetten desselben in Watte.)

Das Galvanometer wurde durch zwei Compensationsmagnete, von denen der eine fest war, der andere in weiten Grenzen gegen den ersten verschoben werden konnte, so eingestellt, dass 1 mm annähernd 0,01 Volt entsprach; es wurde also stets auf absolutes Mass geaicht, was sich wegen der zahlreichen Messungen als sehr vortheilhaft erwies. Es musste naturgemäss für grosse Ausschläge Skalenkorrektur vorgenommen werden. Für die Messungen der Stoffe wurden jedoch die Vergleichspotentiale so gewählt, dass die Ausschläge kaum über 40 mm hinausgingen, so dass hiefür die Skalenkorrektion vernachlässigt werden konnte. Der Ablesungsfehler betrug unter der Voraussetzung, dass man 0/1 mm schätzt, nicht mehr als 0,002 Volt.

Zusammenstellung der Combinationen.

Als für die Messungen zweckmässigste Versuchsanordnung erwies sich folgende

Fig. 9.



Zwei Bechergläser A und B, beide mit Normal Chlorkaliumlösung gefüllt, wurden durch einen weiten Heber C, der ebenfalls mit Chlorkaliumlösung gefüllt und an seinen Enden mit den Thonstopfen aa, verschlossen war, elektrolytisch leitend miteinander verbunden, das eine Becherglas A war für den zu untersuchenden Stoff vorgesehen und konnte durch eine untergestellte Flamme erhitzt werden, das andere B diente zur Aufnahme irgend eines Vergleichspotentials und wurde annähernd auf konstanter Temperatur gehalten. Zu diesem Zwecke war der Heber C mit einem Zinkgehäuse

Z umgeben, das mit Kühlwasser beschickt wurde, um Wärmeleitung von A nach B zu verhindern.

Zur Aufnahme des zu untersuchenden Stoffes dienten 20 mm weite und 110 mm lange Glasröhren D, die unten durch Thonstopfen s mit Zuhilfenahme eines Gummiringes r verschlossen wurden. Wo ein Gummiring nicht angewendet werden konnte, wie z. B. bei starken Oxydationsmitteln, wurden die Thonstopfen eingegipst. Oben wurden die Glasröhren mit Kork oder Gummistopfen verschlossen. Hier wurden stets zwei grössere Bohrungen vorgesehen. Die eine diente zur Aufnahme des Thermometers A, die andere meist für ein Glasstäbchen i, das einerseits als Ventil für entweichende Gase, anderseits, als Verschluss gebraucht wurde. Auch konnte die letztere Bohrung verwendet werden um eventl. Luft mittelst eines dünnen Glasrohres durch die Flüssigkeit blasen zu können. Eine mit einer Nadel hergestellte dritte Durchbohrung des Stopfens diente dazu, den Ableitungsdraht e der Platinelektrode p durchzulassen. Zur Verbindung des herausragenden Platindrahtes e mit den Zuleitungsdrähten zum Galvanometer diente statt einer Klemmschraube ein mit Quecksilber gefüllter kleiner Kork, der auf den herausragenden Platindraht aufgesteckt wurde. Dadurch liess sich eine Verbindung mit der äussern Leitung rasch und bequem ausführen. Die Anwendung der Thonstopfen als Abschluss gegen die Chlorkaliumlösung erwies sich deshalb am zweckmässigsten, weil hiedurch eine Diffusion zwischen Chlorkalium und dem Versuchsstoff, die auf andere Art, während der oft verhältnismässig langen Dauer eines Versuches nicht zu vermeiden gewesen wäre, wenigstens auf ein Minimum beschränkt wurde. Es wurden für jeden Versuch stets neue Thonstopfen, die aus möglichst reinem Thon hergestellt worden waren, verwendet.

Die oben mit einem Rand versehenen Glasröhren hingen an durchbohrten Hartgummiplatten, die ihrerseits auf dem Becherglase ihre Auflage hatten.

Elektroden und deren Reinigung[1]).

Als Elektroden wurden nur platinirte Platinbleche verwendet. Die sammetschwarz platinirten Bleche kann man nicht ohne weiteres verwenden, sondern man muss sie zunächst ausglühen, wodurch sie erst in ihrem Potentialwerte gleich werden. Am schwierigsten gestaltet sich die Reinhaltung der Elektroden, die leicht bei ungenügender Reinheit zu grossen Fehlern Anlass geben.

1) Vergl. darüber Bancroft, Ueber Oxydationsketten. Z. f. ph. Ch. 1892 Bd. 10. pag. 390.

Die beste Reinigung erzielt man im allgemeinen dadurch, dass man sie zunächst nach dem Gebrauch mit destillirtem Wasser abspült, alsdann einmal oder mehrere Male mit starker reiner Salzsäure auskocht, immer wieder dabei mit destillirtem Wasser abspült und zuletzt in destillirtem Wasser auskocht. Ueber Nacht lässt man sie am besten in verdünnter Salzsäure stehen. Dieses allgemeine Verfahren führt meistens zum Ziel, doch thut man gut die Reinigung der Natur des vorher benützten Stoffes gemäss abzuändern. Ausglühen der Elektrode ist gänzlich unzweckmässig, wenn man zuvor die Elektrode für Metallsalze verwendet hat. Wenn die Elektrode nicht durch Behandlung auf nassem Wege rein zu bringen ist, so nützt auch Ausglühen nicht viel. Etwa noch vorhandene Verunreinigungen machen sich alsdann bei gewöhnlicher Temperatur kaum bemerkbar, geht man aber mit der Temperatur höher, so kann ein Teil derselben sich lösen und es können leicht Fehler von 0,02 Volt und mehr herbeigeführt werden. Die Prüfung ob zwei Elektroden rein und einander im Potentialwerte gleich sind (also gegenseitig die Potentialdifferenz 0 haben) lässt sich auf sicherste Art dadurch entscheiden, dass man beide zusammen in ein und dieselbe Prüfungsflüssigkeit z. B. H_2O_2, H_2SO_3, $J + JK$ bringt und sie einzeln gegenüber einem konstanten Potential z. B. ein Normalelektrode vergleicht. Dabei zeigen sich gewöhnlich Differenzen, doch wenn diese nicht mehr als 0,005 Volt betragen, so kann man sich damit zufrieden geben und diese Differenz nachher bei dem zu untersuchenden Stoffe in Rechnung bringen.

Vergleichspotentiale.

Da es wegen der strikten Geltung des Gesetzes der Addidivität[1]) erlaubt ist, jedes beliebige Vergleichspotential zu wählen, so wird man naturgemäss nur solche nehmen, die möglichst konstant sind und keine grossen Potentialdifferenzen[2]) liefern. Wir haben hiezu fast ausschliesslich folgende zwei verwendet.

1) Die sog. Normalelektrode (Bezeichnung NE) die aus $Hg\,Hg_2Cl_2 + KCl$ (normal) sich zusammensetzt und den grossen Vortheil besitzt umkehrbar zu sein, d. h. man kann sie ebensogut elektropositiv als negativ gebrauchen. Wir verwendeten sie in der abgebildeten Form[3]). In dem weiteren Glasrohr N, das unten durch Thonstopfen verschlossen ist, befindet sich ein engeres Glas-

1) Vergl. Ausnahmen pag. 25, 26.
2) Vergl. pag. 19, 20.
3) Fig. 8.

rohr n, das reines Quecksilber und darüber geschüttetes Kalomel enthält. Als Ableitung dient ein in eine Glasröhre eingeschmolzener Platindraht. Die Normalelektrode wurde stets gegen Zinkamalgan verglichen, das sich in einer mit seitlicher Oeffnung o versehenen Glasröhre g befand. Als Ableitung diente ebenfalls ein Platindraht. Die Normal-Elektrode hatte gegen Zinkamalgan in normal Chlorkaliumlösung den Durchschnittswert von 1, 126 Volt. Auf diesen Wert sind alle Berechnungen ausgeführt, obwohl dieser Wert innerhalb ± 0,004 Volt schwankte. Doch rührten die Schwankungen wie stets leicht zu konstatiren war nur vom Zink her, nie von der Normalelektrode.

Wir machen die Umrechnung auf Zink nur, um keine negativen Zahlen verwenden zu müssen.

2) Eine Flüssigkeitselektrode, nämlich Platin in einer Lösung von Jod in Jodkalium (Bez.: Pt, J, JK). Obwohl für diese Mischung von J, JK die pag. 25, 26 gegebenen Einschränkungen gelten d. i. die Addidivität nicht vollständig gilt, so ist sie sehr wohl innerhalb enger Grenzen zu gebrauchen, wenn man stets dieselbe Lösung nimmt. In Bezug auf Konstanz ist sie ausserordentlich günstig, (Vergl. pag. 35) weshalb wir sie gerade für eine Reihe von Stoffen, die in ihren Potentialwerten sehr nahe stehen, als Vergleichselektrode verwendet haben. Dieselbe halte gegen die N. E. den Wert von 0,278 Volt, der nur innerhalb ± 0,002 Volt schwankte.

Genauigkeit der Messungen.

Bezüglich der absoluten Werte dürften im Allgemeinen grössere Fehler als 0,02 Volt nicht vorkommen. Bei manchen Stoffen wie J oder JH, H Br ist jedoch ein solcher Genauigkeitsgrad nicht einmal zu erreichen aus Gründen, die schon Bancroft[1]) anführt. Es sind hier Fehler von 0,05 Volt nicht ausgeschlossen. Oft erhält man Werte die sehr konstant sind, so dass sie auf 0,002 Volt genau abzulesen sind und trotzdem kann man sich bei Wiederholung des Versuches mit andern Elektroden und Lösungen überzeugen, dass die gefundenen Werte nicht übereinstimmen. Wir werden deshalb bei Stoffen, deren Potentialwert bezüglich Genauigkeit angezweifelt werden muss, dies jeweilen erwähnen.

Relativ war eine grössere Genauigkeit zu erzielen, und wir können annehmen, dass hier Fehler von 0,01 Volt nicht überschritten werden und zwar deshalb, weil für Gruppen von Stoffen

1) Bancroft, Ueber Oxydationsketten. Z. f. ph. Ch. 1892 Bd. 10 pag. 395.

stets dieselbe Elektrode verwendet wurde, die selbstverständlich jeweils gereinigt wurde. Man ist auf die Verwendung einer bestimmten Elektrode für Stoffe, die in ihren Potentialwerten nahestehen geradezu angewiesen, da zwei Elektroden eine so konstante Differenz aufweisen können, dass sie nicht fortgeschafft werden konnte. So kann zwischen einer dünngewalzten und einer dickeren Platinelektrode leicht eine konstante Differenz herrschen trotz exakter und gleichmässiger Reinigung.

Allgemeine Bemerkungen.

Da es uns darauf ankam die Abhängigkeit der Potentialwerte von der Temperatur zu studiren, d. i. die Temperaturcoefficienten der Stoffe zu bestimmen und die Potentialkurven herzustellen, so wurde zu diesem Zwecke das eine Becherglas A Fig. 9 durch eine kleine Flamme allmählich bis 70° erhitzt. Ueber diese Temperatur konnte nicht gut hinausgegangen werden, obwohl es wünschenswert gewesen wäre. Die Chlorkaliumlösung des Becherglases, sowie die Untersuchungsflüssigkeit im Glasrohre begannen bei 70° bereits zu verdampfen, wodurch Anlass zu grossen Störungen gegeben war; doch geben uns die bis 70° ausgeführten Potentialkurven meist einen genügenden Aufschluss über den etwaigen weiteren Verlauf der Kurve.

Das Thermometer zur Messung der Temperaturen befand sich in der Prüfungsflüssigkeit direkt neben der Elektrode.

Statt die Messungen mit aufsteigender Temperatur vorzunehmen, waren wir oft genötigt bei absteigender Temperatur zu messen; wo dies geschah ist es in den Tabellen angeführt.

Die Tabellen enthalten in der ersten Columne die Temperaturgrade der Versuchsflüssigkeit, wie sie bei den Einzelbestimmungen abgelesen wurden. Die Zwischenzeiten zwischen einer und der nächsten Bestimmung betrugen durchschnittlich 10 Minuten, jedoch wurden sie oft der Natur des zu messenden Stoffes angepasst. Die zweite Columne enthält die direkt abgelesenen Werte gegenüber dem angegebenen Vergleichspotential (NE oder JJK), die dritte Columne die Umrechnungen auf Zinkamalgam.

Sämmtliche Potentialkurven sind auf einer Kurventafel (siehe letzte Seite) graphisch dargestellt.

Die Ordinate giebt die Temperaturen an, wobei 10 mm annähernd = 7,5 Grad, sind.

Die Abscisse giebt die Potentialwerte direkt in Volt, bezogen auf Zinkamalgam, 10 mm sind hiebei annähernd = 0,06 Volt.

Wir beginnen mit den für die Katalyse der schwefligen Säure durch Luft in Betracht kommenden Stoffen und haben hiefür die als beste Katalysatoren geltenden Salze des Mangans, Kupfers, Eisens, Kobalts in Untersuchung gebracht. Auf minderwertige mussten wir aus später anzugebenden Gründen verzichten (pag. 67). Wir geben zunächst nur die gemessenen Werte der einzelnen Stoffe, um nachträglich die Werte für die Potentialtransformation in Zusammenstellung zu bringen.

Elektronegative Seite.

Potential der Luft.

Wir haben es versucht, den der Luft resp. dem Sauerstoff zukommenden Potentialwert ausfindig zu machen und zu diesem Zwecke platinirte Platinelektroden lange Zeit der Luft ausgesetzt und alsdann gemessen. Von übereinstimmenden Werten war hiebei keine Rede und wir gelangten zu ebenso negativen Resultaten, wie andere, die sich damit befassten. Von Fr. Richarz [1]) wird der Wert zwischen 1,31 und 1,54 Daniell angegeben, also innerhalb mehr als 0,2 Volt schwankend. Man kommt hiebei nur zu dem Resultate, dass auf elektrischem Wege dieser Wert nie richtig gefunden werden kann und dies aus folgenden Gründen.

Man weiss von der Polarisation des Platins her, dass $Pt + 0$ jeden beliebigen Wert zwischen dem Polarisationsminimum und maximum annehmen kann und dass diese Werte sehr von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode abhängen. Ebenso geben verschiedene Elektroden, der Luft ausgesetzt, verschiedene Werte.

Ferner selbst wenn der Wert für $Pt + 0$ ein einigermassen konstanter wäre, wäre man nicht sicher, in dem Potentialwert von $Pt + 0$ auch den von 0 zu messen. Denn ist $Pt + 0$ eine schwache Verbindung von Platin mit Sauerstoff, so ergäbe dies ohnehin den Wert für 0 nicht. Besteht aber die Absorptionsfähigkeit der Luft auf der Oberfläche des Platins in einer Occlusion von Sauerstoff, so steht dieser offenbar unter einem ganz bedeutenden Drucke, und wir haben es alsdann nicht mehr mit gewöhnlicher Luft und ihrem Potentialwert zu thun.

Wir haben deshalb vorgezogen statt dieses schwankenden Potentials der Luft, das des Wasserstoffsuperoxyds unseren Messungen zu Grunde zu legen, welches stets leicht auf 0,01 Volt genau wieder erhalten wird. —

1) Fr. Richarz, Ueber das elektromotorische Verhalten von Platin in Ueberschwefelsäure. Z. f. ph. Ch. 1889 Bd. 4 pag. 18.

Wir möchten hier die Ansicht äussern, dass man in dem gemessenen Potentialwert des H_2O_2 jedenfalls annähernd den Potentialwert des Sauerstoffs besitzt. Denn das H_2O_2 zersetzt sich bekanntlich an der Oberfläche des Platins und umhüllt das Platin mit einer Schicht von Sauerstoff. Was man daher als H_2O_2 misst, dürfte nichts anderes sein als der Potentialwert von Sauerstoff.

Den Wert für H_2O_2 giebt Richarz [1]) zu 1,43 Daniell an (also 1,53 Volt, wenn man ein Daniell zu 1,07 Volt rechnet). Wir fanden den Wert des H_2O_2 gegen Zink in KCl zu 1,528 Volt. Doch da wir sämmtliche elektronegativen Potentialwerte in schwefelsaurer Lösung bestimmten, so benötigten wir den Potentialwert $H_2O_2 + H_2SO_4$. Dieser ist gegen Zink in KCl = 1,598 Volt bei 15° Cels. und schwankt nur innerhalb höchstens 0,01 Volt. Verglichen und gemessen wurde stets gegen NE. Ebenso wurde um konstante Fehler der Elektrode zu eliminiren stets dieselbe, jeweilen gereinigte, Elektrode für H_2O_2 und die betreffenden Metallsalze $+ H_2O_2$ verwendet.

Wasserstoffsuperoxyd.

Verwendet wurde stets eine 3% Lösung von H_2O_2, die mit der gleichen Menge von, auf $^1/_{20}$ verd., H_2SO_4 versetzt worden war. Es ist bei der Messung der H_2O_2 stets Hauptgewicht auf absolute Reinheit der Elektrode zu legen, da man sonst leicht zu hohe Werte erhält.

Temp.	N. E.	Zink
18°	0,475	1,601
22°	0,478	1,604
28°	0,483	1,609
32°	0,485	1,611
38,5°	0,486	1,612
42°	0,490	1,616
47°	0,491	1,617
52°	0,492	1,618
54,5°	0,493	1,619
59°	0,494	1,620
64°	0,494	1,620
69°	0,495	1,621
71°	0,496	1,622

Mittlerer Temperaturcoeffizient = + 0,0004.

1) Fr. Richarz, Ueber das elektromotorische Verhalten von Platin in Ueberschwefelsäure. Z. f. ph. Ch. 1889 Bd. 4 pag. 18.

Eisensulfat + H_2O_2 + H_2SO_4.

Wie aus der Kurve ersichtlich ergiebt Eisensalz auf elektronegativer Seite die höchsten Transformationsbeträge. Von 0,04 Volt bei 15° wachsen dieselben bis 0,12 Volt bei 70°. Es dürfte darnach keinem Zweifel mehr unterliegen, warum H_2O_2 den Jodwasserstoff bei Gegenwart von Eisensalz rascher oxydirt, wie schon von Schönbein[1]) angegeben wurde.

Ebenso dürfte die günstige Wirkung der Eisensalze im Blut auf nichts anderes als auf die durch die Gegenwart von Eisensalz hervorgebrachten Transformationen der Potentialwerte, die bei der Oxydation des Hämoglobins in Betracht kommen, zurückzuführen sein.

Temp.	N. E.	Zink
16°	0,512	1,638
20°	0,520	1,646
26°	0,530	1,656
31°	0,539	1,665
35,5°	0,548	1,674
40,5°	0,557	1,683
46,5°	0,568	1,694
51°	0,576	1,702
58°	0,591	1,717
61°	0,596	1,722
64°	0,603	1,729
68°	0,612	1,738
70°	0,615	1,741

Mittlerer Temperaturkoeffizient = + 0,0019.

Mangansulfat + H_2O_2 + H_2SO_4.

Temp.	N. E.	Zink
17°	0,501	1,627
23°	0,505	1,631
28°	0,509	1,635
34°	0,512	1,638
41°	0,517	1,643
48°	0,521	1,647
54°	0,527	1,653
60°	0,530	1,656
65°	0,533	1,659
68°	0,536	1,662

Mittlerer Temperaturkoeffizient = + 0,0007.

1) Meyerhoffer, über beschl. und verzög. Wirkungen. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 586.

Cobaltsulfat + H_2O_2 + H_2SO_4.

Temp.	N. E.	Zink
18,5°	0,488	1,614
24°	0,503	1,629
30°	0,509	1,635
38°	0,516	1,642
45°	0,522	1,648
54°	0,530	1,656
61°	0,536	1,662
66°	0,541	1,667
70°	0,545	1,671

Mittlerer Temperaturkoeffizient = + 0,0008.

Kupfervitriol + H_2O_2 + H_2SO_4.

Temp.	N. E.	Zink
15°	0,478	1,604
21°	0,484	1,610
28°	0,490	1,616
38°	0,495	1,621
45°	0,498	1,624
50°	0,500	1,626
56°	0,501	1,627
60°	0,503	1,629
64°	0,504	1,630
69,5°	0,506	1,632

Mittlerer Temperaturkoeffizient = + 0,0008.

Elektropositive Seite.

Schweflige Säure.

Gemessen gegen Pt J JK bei 16° = 0,171 Volt, nach Bancroft ebenfalls 0,171. Diese Uebereinstimmung ist naturgemäss nur eine zufällige aus bereits angegebenen Gründen [1]). Die Curve nimmt einen regelrechten Verlauf bis circa 50°.

Ist die Lösung von H_2SO_3 ziemlich stark, so entwickeln sich Glasblasen und zwar an der Elektrode. So oft eine Glasblase

1) Siehe pag. 53 und 26.

sich losgelöst hat, steigt der Ausschlag, um bald wieder zu sinken. Das Spiel kann so oft erfolgen, dass der Ausschlag hin und her geht. Man muss deshalb stets warten, bis die Glasblasen verschwunden sind oder von vornherein eine schwache Lösung von HSO_3 nehmen.

Temp.	Pt J, JK	Zink
16°	0,171	1,233
21°	0,174	1,230
28°	0,178	1,226
34°	0,186	1,218
40°	0,195	1,209
46°	0,204	1,200
50°	0,208	1,196
54°	0,216	1,188
58°	0,213	1,191
61°	0,209	1,195
64°	0,207	1,197
67,5°	0,210	1,194
67°	0,214	1,190

Mittlerer Temperaturkoeffizient bis 50° pro Grad = — 0,0008.

Durch Zusatz von H_2SO_4 zu HSO_3 sank der Wert des H_2SO_3 stets um 0,025—0,035 Volt, also im Mittel um 0,03 Volt (gemessen gegen Pt J JK), was nach Gesetz II, pag. 10 nicht anders zu erwarten war. Denn obwohl H_2SO_3 bereits eine Säure ist, ist H_2SO_4 doch wesentlich stärker. Eine einigermassen gute Potentialkurve von $H_2SO_4 + H_2SO_3$ konnten wir nicht erreichen, doch ist anzunehmen, dass dieselbe der von H_2SO_3 wenigstens annähernd parallel geht.

Um nun zu untersuchen inwieweit der Potentialwert der schwefligen Säure durch Zusatz der Salze von Eisen, Kobalt, Mangan, Kupfer geändert d. i. erhöht wird, wurde allgemein so vorgegangen.

Verwendet wurde zur Messung stets ein und dieselbe Elektrode, da man sich hiedurch von einem konstanten Fehler frei macht. Diese wurde zunächst aufs peinlichste gereinigt und stand gewöhnlich über Nacht in H_2SO_3. Dadurch vermeidet man, dass sich Sauerstoff (von der Luft herrührend) an der Elektrode anlagert, indem Pt + O mit H_2SO_3 sekundär reagirt und in Pt—H_2SO_4 übergeht. Vor dem Versuche wurde die Elektrode rasch in destillirtes Wasser gebracht, ausgekocht (um H_2SO_4 zu entfernen) und, so schnell wie möglich, in H_2SO_3 als Prüfungsflüssigkeit ge-

bracht. Gab sie nun mit Pt J JK verglichen den Wert 0,171 auf 0,005 genau, so war sie als genügend rein zu betrachten, im andern Falle musste sie einer nochmaligen Reinigung unterzogen werden. Bestand sie jedoch die Probe, so konnte sofort zu der Lösung ein zu untersuchendes Metallsalz gegeben werden. Wir verwandten hiezu gewöhnlich von vornherein die niederste Oxydationsstufe (z. B. $FeSO_4$), obwohl dies nicht unbedingt erforderlich ist.

Es war dies jedoch aus dem Grunde geboten, weil die Reaktion des H_2SO_3 auf eine höhere Oxydationsstufe (z. B. $Fe_2(SO_4)_3$) sehr langsam uud wenn die atmosphärische Luft nicht aufs sorgfältigste abgeschlossen ist, überhaupt nie in der Vollständigkeit verläuft, wie es zur Messung des reinen Potentialwertes der niedersten Oxydationsstufe ($FeSO_4$) unbedingt erforderlich ist.

Es mag dies schon hieraus ersichtlich sein, dass selbst bei Zusatz der möglichst rein dargestellten und vor Berührung mit Luft möglichst geschützten niederen Oxydationsstufen gewöhnlich direkt nach Zusatz derselben zur schwefligen Säure ein kleiner Spannungsabfall zu konstatiren war, statt der gewünschten Erhöhung. Es liegt eben der Potentialwert der höheren Oxydationsstufe ($Fe(SO_4)_3$) soweit von dem der niederen ($FeSO_4$) entfernt, dass selbst eine quantitiv nie bestimmbare Spur der höhern Oxydationsstufe den Potentialwert der niederen herabzudrücken vermag. Es musste deswegen bei sämmtlichen Kurven der Metallsalze $+H_2SO_3$, um die Potentialerhöhung konstatieren und messen zu können folgendermassen verfahren werden:

Es wurde das ganze auf 70° erhitzt, alsdann mittelst des als Ventil benutzten Glasstäbchens (i Fig 7) vor athmosphärischer Luft gut abgeschlossen, nunmehr längere Zeit (mindestens 1 Stunde) auf 70° gehalten und alsdann erst die Messung vorgenommen und zwar mit langsam absteigender Temperatur. Die Potentialerhöhung war hiernach stets mit Sicherheit zu konstatieren und blieb nie aus.

Untersucht wurden die Salze von Mangan, Kupfer, Eisen und Kobalt.

Mangansulfat und Schweflige Säure.

Die aus den gemessenen Werten hergestellte Kurve verläuft, wie ersichtlich, fast in einer geraden Linie. Es ist dies in Analogie mit der Eisen und Kobaltkurve nicht gerade zu erwarten, jedoch ist es uns nie gelungen einen andern Aufstieg zu erhalten,

resp. was auf dasselbe hinauskäme bei hohen Temperaturen grössere Potentialwerte zu erhalten, obwohl wir zu diesem Zwecke mehrere Stunden bei völligem Luftabschluss (durch Ventil i) auf 70° erhitzt hielten, um gegebenenfalls höhere Oxydationsstufen zu vernichten. Die gegen Pt J JK gemessenen Werte sind.

Temp.	Pt J JK	Zink
70°	0,278	1,126
66°	0,277	1,127
59°	0,271	1,133
55°	0,269	1,135
50°	0,267	1,137
45°	0,263	1,141
40°	0,260	1,144
33°	0,257	1,147
27°	0,257	1,147
25°	0,256	1,148
19°	0,253	1,151
16°	0,253	1,151

Mittlerer Temperaturkoeffizient: — 0,0005.

Eisenvitriol + Schweflige Säure.

Das Eisenvitriol wurde durch Kochen mit eisernen Nägeln möglichst oxydfrei gemacht und auskrystallisieren lassen. Einige Krystalle wurden rasch der schwefligen Säure im Prüfungsgefäss zugesetzt. Gemessen wurde gegen Pt J JK.

Temp.	Pt J JK	Zink
17°	0,224	1,180
21°	0,225	1,179
29°	0,230	1,174
33°	0,232	1,172
43°	0,242	1,162
52°	0,255	1,149
57°	0,262	1,142
62°	0,270	1,134
68°	0,281	1,123

Mittlerer Temperaturkoeffizient = — 0,0011.

Kobaltsulfat + Schweflige Säure.

Temp.	Pt J JK	Zink
16°	0,214	1,190
22°	0,215	1,189
30°	0,218	1,186
36°	0,223	1,181
43°	0,229	1,175
52°	0,239	1,165
60,5°	0,249	1,155
68,5°	0,259	1,145

Mittlerer Temperaturkoeffizient = − 0,0009.

Kupfersalze + Schweflige Säure.

I. Chevreul'sches Salz (Cu_2SO_3, $CuSO_3$, $2H_2O$).

Dieses wurde nach Vorschrift Muspratt's hergestellt, indem in eine erwärmte alkalische Kupferoxydlösung schweflige Säure bis zur Uebersättigung eingeleitet wurde; es fiel dabei als schön rother flockiger Niederschlag aus. Es wurde rasch von der übrigen Lösung abfiltrirt, mit schwefl. Säure nachgewaschen und in das Untersuchungsgefäss zur schwefligen Säure gebracht. Die Werte, die gefunden wurden, sind.

Temp.	Pt J JK	Zink
73°	0,246	1,158
67°	0,262	1,142
62°	0,266	1,138
57°	0,277	1,127
50°	0,281	1,123
42°	0,290	1,114
30°	0,298	1,106
26°	0,300	1,104
24°	0,301	1,103
20°	0,302	1,102
18°	0,302	1,102
16°	0,302	1,102
14,5°	0,302	1,102

Mittlerer Temperaturkoeffizient = + 0,001.

Kupferchlorür.

Das Kupferchlorür wurde dargestellt durch Einleiten von schwefliger Säure in Kupferchlorid. Es fiel dabei nach längerer Zeit in schönen, weissen Krystallen aus. Es wurde ebenfalls um es möglichst wenig mit Luft in Berührung zu bringen, rasch zur schwefligen Säure in das Untersuchungsgefäss gebracht.

Temp.	P J JK	Zink
70°	0,230	1,174
69°	0,231	1,173
63°	0,241	1,163
54°	0,253	1,151
47°	0,262	1,142
40°	0,271	1,133
35°	0,278	1,126
24,5°	0,288	1,116
20°	0,290	1,114
16°	0,280	1,124

Mittlerer Temperaturkoeffizient = + 0,0009

Kupfervitriol + Schweflige Säure.

Eine Lösung von Kupfervitriol mit schwefliger Säure übersättigt, die alsdann wahrscheinlich Chevreul'sches Salz enthalten dürfte, ergab folgende Werte:

Temp.	Pt J JK	Zink
71°	0,183	1,221
65°	0,196	1,208
59°	0,204	1,200
52°	0,210	1,194
44°	0,220	1,184
36°	0,230	1,174
31°	0,231	1,173
25°	0,230	1,174
21°	0,225	1,179
18°	0,218	1,186

Mittlerer Temperaturkoeffizient = + 0,0006.

Bemerkungen zu den Kupfersalzen.

Sämmtliche Kurven der Cu Salze zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie mit steigender Temperatur nach elektronegativer Seite hin abfallen, also einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweisen. Dies steht allerdings im Widerspruch mit allen andern elektropositiven Stoffen und auch mit der chemischen Thatsache, dass die Reduktionskraft eines Reduktionsmittels mit steigender Temperatur zunimmt. Der Grund hiefür dürfte darin zu suchen sein, dass wegen nicht Existenz einer Kupferverbindung Cu_2SO_4 analog Cu_2Cl_2 bei der Katalyse der schwefligen Säure mit Hülfe von Kupfersalzen das Anion SO_4 die Reversibilität zum Theil übernimmt und nicht allein das Kation Cu. Dieser Fall, wo Schwefelsäure resp. schweflige Säure reversibel auftritt ist sehr vereinzelt und nur noch gegenüber JH und BrH bekannt, im allgemeinen kann jedoch H_2SO_3 resp. H_2SO_4 als absolut nicht reversibel gelten und die stärkste elektrolytische Einwirkung auf $H_2SO_4 + aq$ bildet nie H_2SO_3 zurück. Daraus mag es wohl begründet sein, dass die sämmtlichen Kurven der Cu Salze abfallend statt aufsteigend sind, indem schon die geringste Spur anwesender H_2SO_4, die technisch nie zu vermeiden ist, genau so wie bei den andern Stoffen die Anwesenheit einer höheren Oxydstufe ein Abfallen der Kurve bedingt. Wir möchten uns wenigstens der Ansicht zuneigen, dass die Kupferkurven, wenn es möglich wäre die Stoffe frei von H_2SO_4 zu halten auch nach rechts, also nach elektropositiver Seite aufsteigen würden, trotzdem es uns bei äusserster Sorgfalt nie gelungen ist, indem es unmöglich ist beim Einbringen der Stoffe die Luft und damit auch die Bildung von H_2SO_4 resp. $CuSO_4$ gänzlich zu vermeiden. Jedenfalls sprechen die in niederen Temperaturen aufsteigend verlaufenden Kurven für diese Auffassung. Ebenfalls hiefür spricht, dass $CuSO_4 + H_2SO_3$ in seiner Kurve bedeutend weiter links liegt als Chevreulsalz, trotzdem ja auch hier nur in Lösung vorhandenes Chevreulsalz den elektropositiven Wert bedingt. Diese Kurve ist besonders deshalb sehr bedeutungsvoll, da sie besagt, dass Kupfersalze bei Anreicherung von H_2SO_4[1]) ihre katalysirende Wirkung vollständig verlieren, indem ja geradezu die Potentialkurve von $CuSO_4 + H_2SO_3$ über die von H_2SO_3 hinausgeht. Dies findet nun naturgemäss bei einer praktisch ausgeführten Katalyse mittelst Kupfersalzen bei allen

1) Vergl. pag. 44—47.

statt, ob man von Cu_2Cl_2, $CuCl$, $CuSO_4$, Chevreulsalz oder sonst einem beliebigen Kupfersalz ausgeht.

Und wenn deshalb Binnecker bei der Verwendung der Kupfersalze in seiner dynamischen Methode Unterschiede findet, so sind diese nur auf die anfänglichen Potentialverschiedenheiten der Kupfersalze zurückzuführen, denn nach und nach gehen alle in denselben Zustand über, alle werden durch die entstehende H_2SO_4 in $CuSO_4$ resp. durch die zugeleitete H_2SO_3 in Chevreulsalz übergehen. Und dieses verliert eben durch die entstehende H_2SO_4 an Existenzfähigkeit und damit verschwindet auch die Transformationsfähigkeit des Kupfersalzes überhaupt. Wenn deshalb die drei Kupferkurven auch mit dem Fehler behaftet sein mögen, dass sie keine reine Potentialkurven sind, so besagen sie doch mehr, als es eine reine Potentialkurve auszudrücken vermöchte. Wir können deshalb ihren Wert als „Arbeitskurven", wie wir sie bezeichnen wollen, nicht unterschätzen.

Allgemeines über die Sauerstoffkatalyse der schwefligen Säure.

Ein Ueberblick über die Kurven der hiefür in Untersuchung genommenen Salze zeigt, dass auf elektronegativer Seite in Bezug auf Transformation resp. Katalysationsfähigkeit das Eisensalz gegenüber allen andern den Vorrang erhält; alsdann folgt Mangan und Kobalt und zuletzt Kupfer.

Auf elektropositiver Seite kommt an erster Stelle Chevreulsalz, alsdann Mangan, Eisen und Kobalt. Wir bringen an dieser Stelle die Zusammenstellung der Transformationsbeträge, wie sie bei der Katalyse der schwefligen Säure durch Luft (resp. H_2O_2 siehe pag. 55, 56) mit Hülfe der Salze des Mangans, Eisens, Kobalts, Kupfers in Betracht kommen. Dieselben sind aus den mit den gefundenen Zahlen hergestellten Kurven abgelesen. Wir geben sie in Abständen von fünf zu fünf Grad.

Transformationsbeträge.

Elektronegative Seite[1]). Differenzen der Potentialwerte von Metallsalz plus H_2O_2 gegenüber H_2O_2 (in Volt).

Temp.	$CuSO_4 + H_2O_2$	$CoSO_4 + H_2O_2$	$MnSO_4 + H_2O_2$	$FeSO_4 + H_2O_2$
15°	0,007	0,023	0,028	0,040
20°	0,007	0,024	0,028	0,043
25°	0,007	0,025	0,027	0,048
30°	0,007	0,026	0,026	0,054
35°	0,007	0,027	0,027	0,060
40°	0,007	0,028	0,027	0,067
45°	0,007	0,030	0,028	0,074
50°	0,007	0,034	0,031	0,083
55°	0,007	0,037	0,033	0,091
60°	0,008	0,041	0,036	0,100
65°	0,009	0,046	0,038	0,110
70°	0,010	0,050	0,041	0,120

Wie auch aus den Zahlen ersichtlich, transformirt Kupfer auf elektronegativer Seite sehr wenig (pag. 46, 64) alsdann folgt Kobalt, Mangan, die fast gleich sind; weitaus am besten transformirt Eisensalz, das bei 70° einen Transformationsbetrag von 0,12 Volt aufweist.

Elektropositive Seite[2]). Differenzen der Potentialwerte von Metallsalzen plus H_2SO_3 gegenüber H_2SO_3.

Temp.	Chevreulsalz $+ H_2SO_3$	$Cu_2Cl_2 + H_2SO_3$	$CuSO_4 + H_2SO_3$	$MnSO_4 + H_2SO_3$	$FeSO_4 + H_2SO_3$	$CoSO_4 + H_2SO_3$
15°	0,131			0,083	0,053	0,043
20°	0,129	0,115	0,050	0,082	0,052	0,042
25°	0,125	0,109	0,056	0,080	0,051	0,040
30°	0,118	0,101	0,048	0,076	0,049	0,038
35°	0,109	0,090	0,043	0,072	0,047	0,035
40°	0,096	0,075	0,030	0,065	0,044	0,031
45°	0,084	0,061	0,016	0,061	0,043	0,028
50°	0,073	0,048	0,005	0,059	0,044	0,029
55°	0,063	0,040	−0,005	0,057	0,048	0,031
60°	0,057	0,032	−0,011	0,059	0,054	0,036
65°	0,051	0,025	−0,017	0,063	0,064	0,043

1) pag. 46 d. i. die Differenzen I—II.
2) pag. 46 d. i. die Differenzen III—IV.

Chevreulsalz weist also die höchsten Werte auf, alsdann $Cu_2 Cl_2$, $Mn SO_4$, $Fe SO_4$, $Co SO_4$ und $Cu_2 SO_4 + H_2 SO_3$.

Die negativen Zahlen des letzteren bedeuten, dass die Kurve in diesen Temperaturen über die der $H_2 SO_3$ hinausgeht. Naturgemäss kommen bei einer praktisch mit einem dieser Stoffe ausgeführten Katalyse von $H_2 SO_3$ mit Luft, stets beide Seiten, die elektronegative und positive in Betracht und demgemäss auch die beiden Transformationsbeträge des verwendeten Salzes.

Man könnte im Allgemeinen versucht sein die Transformationsbeträge der einzelnen Salze als zu gering anzunehmen, als dass der Transformation eine so beschleunigende Wirkung der Reaktion zugesprochen werden könnte. Demgegenüber möge nur bedacht werden, dass beispielsweise zwischen Kaliumsulfit und Zinnchlorür (plus H Cl) keine grössere Potentialdifferenz herrscht als 0,084 Volt (nach Bankroft) resp. 0,122 Volt nach unserer Messung[1]). Wenn man hierbei den grossen Unterschied in der Sauerstoffaufnahme durch $K_2 SO_3$ und $Sn Cl_2$ bedenkt, so dürfte ein Transformationsbetrag, der nur einige hundertstel Volt beträgt, nicht als zu geringfügig erscheinen.

Es wäre aus diesem Grunde allerdings wünschenswert, dass wir für einen grösseren Genauigkeitsgrad der Messungen garantiren könnten. Doch liegen hier, wie schon betont wurde, die Schwierigkeiten absolut nicht in der Messung, indem wir bei unseren Galvanometerverhältnissen leicht Differenzen von 0,002 Volt noch mit Sicherheit entscheiden konnten. Die Schwierigkeiten liegen — und dies würde sich etwa bei Messung mit Elektrometer noch mehr geltend machen — in der Unmöglichkeit, die Stoffe und Elektroden so rein zur Messung zu bringen, wie man sie für Erreichung einer reinen Potentialkurve hauptsächlich der elektropositiven Stoffe unbedingt bedarf. Dies war auch der Grund weshalb wir von der Messung von minderwertig katalysirenden resp. transformirenden Stoffen absehen mussten, da hier die Differenzen so gering werden, dass man nicht sicher sein kann, ob sie von diesen Stoffen oder von Verunreinigungen herrühren. Und wenn man bedenkt welch' gewaltige Elektrizitätsmengen selbst unwägbar geringen Stoffmengen anhaften, so wird man deren Einfluss nicht unterschätzen. Man könnte ferner versucht sein, die grosse Katalysationsfähigkeit des Mangansulfats, die von Binnecker dynamisch gefunden wurde, und alle andern Salze bedeutend übertrifft, als aus unserer Mangankurve nicht hervorgehend zu be-

1) pag. 75.

zeichnen. Dem gegenüber lässt sich sowohl aus der geringfügigen Transformation des Mangans als des Kupfers auf elektronegativer Seite schliessen, dass wohl bei der Katalyse der H_2SO_3 durch Luft hauptsächlich die Transformation auf elektropositiver Seite als ausschlaggebend auftritt. Dies lässt sich leicht begründen. Die H_2SO_3 wird wegen ihrer guten Löslichkeit in Wasser, wodurch sie naturgemäss leicht in Ionenzustand übergeht, genügend Zeit haben, mit der höheren Oxydationsstufe des betreffenden Metallsalzes zu reagiren und diese auf die niedere Stufe zu transformiren. Die Luft jedoch bleibt wegen ihrer geringen Löslichkeit in ihrer Reaktion zurück und da natürlich Oxydation und Reduktion Hand in Hand gehen müssen, wenn der Vorgang nicht ins Stocken geraten soll, so erscheint es nicht unnatürlich, sondern geradezu geboten, besonders der Luft einen möglichst elektropositiven Potentialwert zum Ausgleich zu bieten. Hierin ist aber gerade — wenn wir von Chevreulsalz absehen, das ja durch die entstehende H_2SO_4 an seiner Transformationsfähigkeit rasch Einbusse erleidet — das Mangansalz als das vortheilhafteste anzusehen.

Mit dieser Annahme, dass hauptsächlich der elektropositive Potentialwert für die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen H_2SO_3 und Luft massgebend ist, steht in vollem Einklang die sonst unaufklärbare Thatsache, dass die Oxydation der H_2SO_3 bei anfänglich reinem Wasser doppelt so rasch verläuft als bei Anwendung von verd. H_2SO_4. Diese Thatsache die im vollen Widerspruche steht mit der sonst auf vermehrte Leitfähigkeit zurückführbaren Beschleunigung einer Reaktion, würde ohne die obige Annahme auch potentiell nicht erklärbarer. Denn wenn auch einerseits, wie erwiesen, der Potentialwert der H_2SO_3 durch die Gegenwart von H_2SO_4 um circa 0,03 Volt abnimmt, müsste andrerseits der Potentialwert der Luft um einen ähnlichen (wahrscheinlich sogar grösseren) Betrag zunehmen (nach Gesetz II pag. 10). Es würde also wohl eine Parallelverschiebung der Potentialwerte aber keine wesentliche Aenderung in der Potential-Differenz (eher eine grössere) auftreten. Also hiermit wäre die Sachlage ebensowenig zu erklären. Wohl aber, wenn wir obige vorher begründete Annahme machen, dass hauptsächlich der Luft ein möglichst grosser elektropositiver Potentialwert zum Ausgleich gegenüber gestellt werden muss, um eine reaktionsbeschleunigende Wirkung zu äussern. Dies heisst nichts anderes als die Abnahme des Potentials auf elektropositiver Seite schadet mehr, als die Zunahme auf elektronegativer Seite nützt und umgekehrt.

Da wir im theoretischen Teil (pag. 41) die Möglichkeit und die Bedingungen einer Potentialtransformation ganz allgemein abgeleitet haben, so war zu erwarten, dass auch andere oxydativ katalytische Erscheinungen, als die der H_2SO_3 und Luft, eine Erklärung auf Grundlage einer durch die zugesetzten Metallsalze eintretenden Potentialtransformation finden könnten, zumal in diesbezüglichen Fällen die Betheiligung des zugesetzten katalysirenden Stoffes durch abwechselnde Reduktion und Oxydation ebenfalls vermutet wurde [1]).

Hauptsächlich kämen hier in Betracht die Säuren $HClO_3$, $HBrO_3$, HJO_3 und CrO_3, bei denen man durch Zusatz von Mangan — und Eisensalzen eine beschleunigend oxydirende Wirkung gegenüber elektropositiven Stoffen wahrgenommen hatte [1 u. 2]).

Wir hatten deshalb die Absicht auch für diese Stoffe eine eventuelle Potentialtransformation durch zugesetzte Metallsalze — in Betracht können theoretisch nur reversible Stoffe kommen, die höher elektronegative Potentialwerte, als die dieser Säuren, zulassen (pag. 40) also nur z. B. Mangan- (oder Eisen)salze — elektrisch nachzuweisen, mussten jedoch bei einem vergeblichen Versuche, die Transformation von $HClO_3$ durch Zusatz von $MnSO_4$ mit Sicherheit messen zu können, von den Säuren $HClO_3$, $HBrO_3$ und HJO_3 abstehen.

Diese Säuren gehören eben nicht mehr zu den vollständig nicht reversiblen Stoffen (pag. 35) und die bei Stromarbeit sofort durch die Reaktionsprodukte auftretende elektromotorische Gegenkraft macht es unmöglich den Eigenwert dieser Säuren richtig zu bestimmen. Es tritt also sofort bei Stromarbeit ein kinetischer Zustand zwischen den Reaktionsprodukten und der Säure auf und der Potentialwert einer solchen Mischung kann nach pag. 25, 26 sehr verschiedene Werte annehmen, je nach Vergleichspotential- und Mengenverhältniss der Stoffe. Ist es schon schwierig die Eigenwerte dieser Säuren zu bestimmen, so ist nach Zusatz einer niedrigen Oxydationsstufe eines Metallsalzes — eine solche muss man naturgemäss nehmen, wenn man eine Transformation auf eine höhere nachweisen will — die Messuug noch erschwerter. Denn es sind alsdann — unter der Voraussetzung, dass wirklich eine Potentialtransformation zustande kommt — mindestens vier

1) Meyerhoffer, über beschl. und verzög. Wirkungen. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 586.

2) Ostwald, Oxydations- und Reduktionsvorgänge. Z. f. ph. Ch. 1888 pag. 126.

Potentialwerte in der Mischung vorhanden (pag. 33) zwei elektronegative und zwei elektropositive. Hiervon nun den elektronegativsten Potentialwert rein und unbeeinflusst von den andern zu messen ist nach pag. 26 unmöglich, da wir in der Wahl eines elektropositiven Vergleichspotentials an eine praktische Grenze (etwa Natriumamalgam) gebunden sind.

Chemisch lässt sich jedoch auch für diese Säuren eine Potentialtransformation durch zugesetzte Metallsalze (wie etwa $MnSO_4$) wahrscheinlich machen, indem leicht durch Reaktion von z. B. $HClO_3$ auf $MnSO_4 + H_2SO_4$ das $MnSO_4$ zu der höheren Oxydationsstufe $Mn_2(SO_4)_3$ gelangt. Und dieses hat ohne Zweifel einen höheren Potentialwert als $HClO_3$. —

Günstigeren Erfolg hatten wir bei $CrO_3 + H_2SO_4$, wobei wir eine Potentialtransformation durch Zusatz von $MnSO_4$ konstatiren konnten. Wir geben in folgendem die hier in Betracht kommenden Potentialwerte von $Mn_2(SO_4)_3$. $CrO_3 + H_2SO_4$ und $CrO_3 + H_2SO_4 + MnSO_4$.

Manganoxydsulfat $(Mn_2(SO_4)_3) + H_2SO_4$.

Es wurde hergestellt durch Auflösen von Mn_2O_3 in konz. H_2SO_4, worin es sich zu einer tiefrothen Flüssigkeit löst. Dieselbe wurde mit Wasser verdünnt, wodurch theilweise Zersetzung eintritt. Die schwachroth gefärbte und durch Glaswolle filtrirte Lösung wurde zur Messung gebracht und ergab folgende Werte.

Gemessen wurde gegen NE.

Temp.	N. E.	Zink
16,5°	1,086	2,212
20,5°	1,093	2,219
27°	1,101	2,227
30,5°	1,106	2,232
36°	1,111	2,237
42,5°	1,119	2,245
47°	1,124	2,250
55,5°	1,131	2,257
60°	1,134	2,260
65°	1,137	2,263
70°	1,138	2,264

Mittlerer Temperaturkoeffizient = +0,001.

Chromsäure + Schwefelsäure.

Chromsäure allein eignet sich zur Herstellung einer Potentialkurve sehr wenig, indem es sehr schwankende Werte ergiebt. Wir geben deshalb die für $CrO_3 + H_2SO_4$ gemessenen Werte. In höherer Temperatur treten ebenfalls Störungen auf, wahrscheinlich wegen eintretender Zersetzung der Chromsäure.

Die gegen N. E. gemessenen Werte sind.

Temp.	N. E.	Zink
17°	0,915	2,041
26°	0,936	2,062
32°	0,946	2,072
45°	0,967	2,093
51°	0,976	2,102
58°	0,984	2,110
61°	0,988	2,114
64°	0,996	2,122
65°	0,999	2,125

Mittlerer Temperaturkoeffizient $= +0{,}0018$.

Chromsäure + H_2SO_4 + $MnSO_4$.

Um den Einfluss des Mangansalzes auf Chromsäure zu untersuchen, wurde derselben etwas $MnSO_4$ zugesetzt. Es zeigte sich ziemlich rasch ein Zuwachs der Spannung und die nach kurzer Zeit gemessenen Werte waren die folgenden. (Dabei wurde mit absteigender Temperatur gemessen).

Temp.	N. E.	Zink
66°	1,043	2,169
64°	1,040	2,166
58°	1,035	2,161
50°	1,029	2,155
41°	1,026	2,152
34°	1,019	2,145
28°	1,011	2,137
25°	1,007	2,133
23°	1,010	2,136

Mittlerer Temperaturkoeffizient $= +0{,}0016$.

Es ist hieraus ersichtlich, dass $MnSO_4$ der $CrO_3 + H_2SO_4$ zugesetzt eine Potentialerhöhung verursacht, was die Erfahrungsthatsache bestätigt, dass ein Zusatz von $MnSO_4$ zur CrO_3 eine Reaktionsbeschleunigung zwischen CrO_3 und irgend einem elektropositiven Stoffe zur Folge hat. — Wir waren anfänglich der Ansicht durch Zusatz von $MnSO_4$ zu dem Potentialwerte des $Mn_2(SO_4)_3$ (siehe vorhergehende Tabelle) zu gelangen, was aber nicht eintrat. Hier liegt offenbar ein Fall vor, in welchem durch zwei reversible Stoffe Transformation (pag. 41) eintritt, wobei allerdings ein höherer Potentialwert und zwar der des $Mn_2(SO_4)_3$ auftritt, jedoch wegen des kinetischen Zustandes und der damit gegebenen Ungültigkeit des Mischungsgesetzes (pag. 26) nicht als solcher gemessen wird, sondern nur ein Mittelwert resultirt. Chromsäure kann also nicht vollständig als nicht reversibel aufgefasst werden und wurde deshalb auf pag. 21 eingeklammert. — Hier die einzelnen Transformationsbeträge anzugeben, erscheint unnötig, da ja diese je nach der Wahl des Vergleichspotentials grösser oder kleiner ausgefallen wären. Nach obigen Zahlen betragen sie rund 0,06 Volt.

Wir bringen in folgendem noch eine Reihe von Stoffen, die mit unserem allgemeinen Thema in Zusammenhang stehen, und im theoretischen Theil als Beispiele angeführt wurden.

Die Stoffe gehören

teils zu den reversiblen, die also inkonstante Ketten abgeben, wie $HMnO_4 + H_2SO_4$, Brom, $SnCl_2$, JH, BrH, J,

teils zu den nicht reversiblen, wie K_2SO_3, $K_2SO_3 + NH_3$, die bezüglich Konstanz äusserst günstig sind. — J in JK ist ein re-

versibles Gemisch mit kinetischem Zustand, für dessen Potentialwert die pag. 25, 26 gegebenen Gesetze gelten. Die Konstanz übertrifft noch die der nicht reversiblen Stoffe (pag. 35) sodass wir J, JK als Vergleichspotential benützen konnten.

Fruchtzucker + NH_3 kann in keine Kategorie eingetheilt werden, obwohl es eigentlich zu den konstanten Kombinationen zu rechnen wäre. Es treten hier Störungen auf, die keiner theoretischen Voraussicht zugänglich sind.

Uebermangansäure + Schwefelsäure.

Es wurde übermangansaures Kalium mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und, um Zersetzung zu vermeiden, rasch zur Messung gebracht. An der Elektrode zersetzt sich $H Mn O_4$ bald, besonders bei höherer Temperatur und es scheidet sich $Mn O_2$ an der Elektrode ab.

Die Kombination ist unterm Galvanometer ziemlich konstant, doch ist diese Konstanz wahrscheinlich nur darauf zurückzuführen, dass $H Mn O_4$ mit seinen Zersetzungsprodukten in einem kinetischen Zustande ist. Es läge alsdann eine Art von Gemisch reversibler Stoffe vor, und solche sind immer relativ konstant (pag. 35). Die Werte gegen NE gemessen sind.

Temp.	N. E.	Zink
19°	1,189	2,315
28°	1,199	2,325
35°	1,206	2,332
41°	1,210	2,336
47°	1,219	2,345
53°	1,233	2,359
58°	1,246	2,372
66°	1,261	2,387
70°	1,266	2,392
74°	1,274	2,400

Mittlerer Temperaturkoeffizient = +0,0016.

Brom.

Eine Lösung von Brom in destillirtem Wasser ergab ziemlich schwankende Werte. Bei Wiederholung erhält man nur auf 0,03 Volt übereinstimmende Zahlen doch ist der Verlauf der Kurve stets annähernd derselbe. Anfangs rasch aufsteigend erreicht sie einen Wendepunkt, wonach sie schwach nach elektropositiver Seite abfällt.

Dies rührt nur von der Bildung von Bromwasserstoff her; anfänglich wirkt dieser günstig, indem er die Leitfähigkeit des Broms, welches sonst fast nicht leitet, erhöht, später macht er jedoch seinen elektropositiven Charakter geltend und die Kurve fällt dadurch nach rechts ab. (Vergl. hierüber Bancroft. Z. f. ph. Ch. 1892 Bd. 10 pag. 395.)

Temp.	N. E.	Zink
19°	0,853	1,979
20°	0,859	1,985
22°	0,880	2,006
27°	0,904	2,030
31,5°	0,925	2,051
39°	0,946	2,072
42,5°	0,952	2,078
46°	0,957	2,083
52°	0,960	2,086
56°	0,959	2,085
62°	0,954	2,080
65°	0,952	2,078
70°	0,944	2,070

Der mittlere Temperaturcoeffizient wäre hiernach = + 0,0018.

Doch kann dieser aus obigem Grunde nicht als der reine T. Coeff. des Broms aufgefasst werden.

Zinnchlorür plus Salzsäure.

Die Werte des Zinnchlorürs bieten besonders Interesse, weil sie zu den am schwersten bestimmbaren gehören, indem es technisch fast unmöglich ist, Zinnchlorür völlig frei von der höhern Oxydstufe in Lösung zu bringen und oxydfrei zu halten. Vergl. pag. 19.

Mittelst folgenden Verfahrens ist es uns gelungen den wahren

Werten des Zinnchlorürs möglichst nahe zu kommen. Die zur Untersuchung dienende Glasröhre (D in Figur 8 pag. 50 wurde innen fast vollständig mit Zinnfolie belegt, welches durch mehrere Gummiringe an den Wandungen gehalten wurde. Ebenso ward der Boden (d. i. der Thonstopfen) mit Zinnschnitzeln bedeckt. Es wurde rasch die möglichst reine Zinnchlorürlösung mit verdünnter Salzsäure, sowie Elektrode nebst Thermometer eingebracht, oben mit Wachs verschlossen, unten mit einer Gummihaut und das ganze circa 14 Tage stehen gelassen. Etwa vorhandenes Zinnchlorid reduzirt sich allmälig durch das anwesende Zinn und man hat alsdann möglichst reines Zinnchlorür in Lösung. Zu beachten ist jedoch bei diesem Verfahren, dass sowohl beim Einbringen als später die Elektrode niemals mit metallischem Zinn in Berührung kommt, da dies wegen Wasserstoffablagerung auf der Elektrode ganz falsche Werte ergäbe. Kurz vor der Messung wurde die Gummihaut vom Boden abgenommen und das ganze in die vorher ausgekochte Chlorkaliumlösung gebracht.

Durch dies Verfahren gelang es einen um 0,036 Volt höheren Wert, als er sich nach Bankroft berechnet, zu bekommen. Wir haben für 5 Temperaturgrade die Spannungszunahme gemessen, innerhalb Zeitabständen von ungefähr 40 Minuten, wobei die betreffenden Temperaturen konstant gehalten wurden. Eine Kurve lässt sich aus den wenigen Werten nicht gut konstruiren. Auch dürften die höheren Werte trotz der grossen Zwischenpausen mit einem Spannungsabfall behaftet sein.

Temp.	N. E.	Zink
15°	0,150	0,976
35°	0,155	0,971
60°	0,160	0,966
66°	0,168	0,958
73°	0,177	0,949

Einzelwerte HJ, HBr und J.

Diese Werte von HJ, H Br und J sind schwer bestimmbar [1]) und können nicht auf 0,03 Volt garantiert werden. Es sind dies vollständig reversible Stoffe mit demgemäss auftretender elektromotorischer Gegenkraft. Unsere üblichen durch das Mischungs-

1) Bankroft, Ueber Oxydationsketten. Z. f. ph. Ch. 1892 Bd. 10 pag. 395.

gesetz erlaubten Mittel diese zu verhindern, sind hier nicht anwendbar. Wir haben wenigstens keine geeigneten Stoffe ausfindig machen können. Nur bei J kann man durch Einblasen von Luft dem entstehenden JH etwas entgegenwirken. Wir geben diese Werte nur, weil von diesen Stoffen öfters die Rede ist, so dass sie einigermassen zur Orientirung dienen können.

	N. E.	Pt. J JK	Zink
HJ	0,054		1,072
H Br		0,200	1,204
J	0,476		1,602

Kaliumsulfit.

Dessen Wert kann leicht auf 0,004 Volt genau bestimmt werden, ebenso bietet die Spannungskurve keinerlei Schwierigkeiten, falls man mit absteigender Temperatur misst. Mit aufsteigender zeigen sich unerklärliche Störungen. Wir haben für diese Curve, wie ersichtlich, sehr viele Punkte bestimmt, was wegen der Konstanz dieses Stoffes möglich war. — Da Kaliumsulfit schon bei 16° um 0,028 Volt gegen die N. E. elektropositiv ist, so wurde mit dieser gemessen. Gegen Pt J, JK ergab sich der Wert 0,306, was mit dem von Bankroft gefundenen (0,304) übereinstimmt. Vergl. hierzu unter Schweflige Säure pag. 58.

Temp.	N. E.	Zink
74,5°	0,181	0,945
73°	0,175	0,951
71°	0,165	0,961
68°	0,148	0,978
66°	0,135	0,991
64°	0,124	1,002
61°	0,112	1,014
57°	0,097	1,029
55°	0,088	1,038
51°	0,077	1,049
47°	0,064	1,062
45°	0,059	1,067
43°	0,053	1,073
41°	0,049	1,077
38°	0,043	1,083
35°	0,038	1,088
31°	0,035	1,091

Temp.	N. E.	Zink
28°	0,034	1,092
26°	0,032	1,094
25°	0,031	1,095
22°	0,030	1,096
16°	0,028	1,098

Mittlerer Temperaturcoeffizient = — 0,0026.

Kaliumsulfit mit Ammoniak.

Durch Zusatz von Ammoniak wird der Wert des Kaliumsulfits um rund 0,2 Volt nach elektropositiver Seite erhöht. Ebenso hat die Curve einen steileren Verlauf als die des Kaliumsulfits. Gemessen wurde gegen N. E.

Temp.	N. E.	Zink
15°	0,219	0,907
22°	0,224	0,902
34°	0,238	0,888
40°	0,242	0,884
45°	0,251	0,875
50°	0,254	0,872
57°	0,263	0,863
61,5°	0,269	0,857
65,5°	0,273	0,853
70°	0,281	0,845
72°	0,284	0,842

Mittlerer Temperaturcoeffizient = — 0,0011.

Jod in Jodkalium.

Es wurde eine dunkelrothe Lösung von Jod in Jodkalium in grösserer Menge hergestellt, da diese oft als Vergleichslösung diente. Die Curve ist wegen der Konstanz der Werte eine der am leichtesten ausführbaren. Sie ist fast eine gerade Linie. In höherer Temperatur scheint sich der Wert des Jodkaliums bemerkbarer zu machen. Gemessen wurde gegen N. E.

Temp.	N. E.	Zink
12°	0,274	1,400
15°	0,278	1,404
20°	0,282	1,408
25°	0,286	1,412
34°	0,293	1,419
43°	0,298	1,424
50°	0,303	1,429
55°	0,307	1,433
62°	0,310	1,436
65°	0,311	1,437
70°	0,313	1,439

Mittlerer Temperaturcoeffizient = + 0,0007.

Fruchtzucker plus Ammoniak.

Wir wollten eigentlich auf die Wiedergabe dieser Kurve verzichten, aus dem Grunde, weil sie auf die Genauigkeit der andern Kurven ein schlechtes Licht zu werfen geeignet wäre, doch soll sie ihrer Abnormität wegen und n u r d e s w e g e n, hier angegeben werden.

Anfangs bis circa 40° nimmt sie einen Verlauf wie etwa $K_2SO_3 + NH_3$ um alsdann rasch innerhalb weniger Temperaturgrade um etwa 0,6 Volt an Elektropositivität zuzunehmen bis circa 55°, wonach sie wieder abfällt, um bei 65° abermals zu steigen.

Unterdessen war die Lösung, die anfänglich weiss war, allmälig gelb bis gelbroth geworden. Mit absteigender Temperatur verlief die Kurve bei weitem regelmässiger, ohne jedoch den Anfangswert auch nur angenähert zu erreichen. Man hat es hier offenbar mit bedeutenden Zersetzungen des Stoffes zu thun, an denen sich jedoch die Elektrode wesentlich zu betheiligen scheint. Denn durch Erhitzen derselben anfänglichen Lösung im Reagenzglas erhält man nicht entfernt dieselbe Färbung der Flüssigkeit wie bei Gegenwart der Elektrode.

Es mag diese einzige Kurve eines organischen Stoffes erkennen lassen, wie schwierig sich die Messung organischer Stoffe überhaupt gestaltet.

Eins sagt jedoch die Curve aus, nämlich dass die Reduktionsfähigkeit der ammoniakalischen Fruchtzuckerlösung zwischen

40° und 55° eine aussergewöhnlich grosse ist, was auch chemisch bekannt ist.

Eine Erklärung für den abnormen Verlauf der Kurve könnte nur eine spezielle Untersuchung abgeben.

Wir geben in folgendem die gegen NE gemessenen Werte.

Werte mit aufsteigender Temperatur.

Temp.	N. E.	Zink
14°	0,100	1,026
19°	0,105	1,021
25°	0,111	1,015
31°	0,116	1,010
35°	0,121	1,005
41°	0,140	0,986
46°	0,288	0,838
48°	0,368	0,758
50°	0,435	0,691
52°	0,505	0,621
56°	0,738	0,388
58°	0,738	0,388
61°	0,670	0,456
63°	0,618	0,508
65°	0,585	0,541
67°	0,570	0,556
68°	0,597	0,529
70°	0,630	0,496

Werte mit absteigender Temperatur.

70°	0,630	0,496
68°	0,634	0,502
64°	0,607	0,519
61°	0,590	0,536
57°	0,580	0,546
54°	0,560	0,566
52°	0,557	0,569
46°	0,550	0,576
40°	0,545	0,581
35°	0,539	0,587
30°	0,532	0,594
26°	0,531	0,595
22°	0,524	0,602
15°	0,519	0,607

Schlussbemerkungen.

Wir fanden es bei Abfassung vorliegender Arbeit zweckmässig, die zwei Seiten derselben, die theoretische und die experimentelle getrennt vorzunehmen, und zwar aus dem Grunde, weil es, um die nötige Kürze einzuhalten so geboten schien und ferner weil der theoretische Theil dadurch eine allgemeinere Form annehmen konnte, als es bei Vermischung der beiden Theile möglich gewesen wäre.

Bankroft hatte bei seinen Untersuchungen über Oxydations- und Reduktionsketten [1]), die aus dem Jahre 1892 datieren, theoretischer Bemerkungen sich fast vollständig enthalten, während es Ostwald hauptsächlich darauf ankam, das Zustanndekommen eines Stromes bei Ketten, die mit Oxydations- und Reduktionsstoffen kombinirt sind, auf Grundlage der Theorie der freien Jonen zu begründen und darnach die Stromlieferung auf Abgabe oder Aufnahme von Jonenladungen zurückzuführen [2]).

Wir bekümmerten uns deshalb nicht mehr um die Frage nach dem Zustandekommen eines Stromes, die keiner Begründung mehr bedurfte, sondern um die Wirkungsweise der Ketten bei Stromarbeit. Dies nötigte sofort zu einer dynamischen Betrachtungsweise, d. i. einer solchen, die sich nicht allein mit den primär wirkenden Stoffen, sondern auch mit den sekundär auftretenden Reaktionsprodukten und ihren Einflüssen zu befassen hatte. Ferner gebot dies der Zweck vorliegender Arbeit, der darin gegeben war, Oxydations- und Reduktionsketten in Beziehung zu bringen mit chem. Reaktionen.

So konnten wir die von Bankroft aufgestellte Behauptung [3]), dass Oxydations- und Reduktionsketten der Theorie nach unpolarisierbar d.i. konstant seien — wobei er allerdings zugiebt, dass dies nicht immer der Fall sei — sofort berichtigen und die Entscheidung treffen, dass diese Eigenschaft der Unpolarisierbarkeit nur einer gewissen genau definirbaren Klasse von Stoffen (den nicht reversiblen) zukommt, während sie einer andern Klasse von Stoffen (den reversiblen) gänzlich abgeht.

Davon ausgehend, dass chemische Potentiale von Oxydations-

1) Bankroft, über Oxydationsketten. Z. f. ph. Ch. 1892 Bd. 10 pag. 387.

2) Ostwald, Energetik pag. 883 und folgende. Derselbe, Chemische Fernewirkung. Z. f. ph. Ch. 1892 Bd. 9 pag. 540.

3) Bankroft, über Oxydationsketten. Z. f. ph. Ch. 1892 Bd. 10 pag. 401.

und Reduktionsstoffen durch deren elektrische Potentiale messbar sind, praktisch dadurch, dass man die Stoffe unter Zuhilfenahme unangreifbarer Elektroden kombinirt zu sog. Oxydations- und Reduktionsketten, ergaben sich folgende Gesetzmässigkeiten:

1) Ketten sind der Theorie nach konstant („prinzipiell konstant“ pag. 19) wenn bei Stromarbeit keine elektromotorische Gegenkraft auftritt d. i. elektromotorisch indifferente Reaktionsprodukte entstehen.

Dies ist erfüllt bei Stoffen, die bei einem direkten chemischen Ausgleich keine Umkehrbare Reaktion zulassen (pag. 29).

2) Ketten sind der Theorie nach inkonstant („prinzipiell inkonstant“ pag. 19), bei denen eine elektromotorische Gegenkraft (pag. 16) durch die infolge der Stromarbeit auftretenden sekundären Reaktionsprodukte gegeben ist. Dies ist erfüllt bei Stoffen, die bei einem direkten chemischen Ausgleich eine umkehrbare Reaktion zulassen (pag. 29).

Aus dieser Erkenntnis liessen sich leicht weitere Gesetze ableiten, die in innigem Zusammenhang mit der einen oder andern Klasse von Stoffen, und demgemäss mit konstanten oder inkonstanten Ketten stehen.

a) Umkehrbare Ketten[1]) sind solche, die mit reversiblen[2]) Stoffen nicht umkehrbare solche die mit nicht reversiblen Stoffen kombinirt sind.

b) Ein kinetischer Zustand[3]) (dynamisches Gleichgewichts) zwischen zwei oder mehreren Stoffen findet statt unter den drei Bedingungen, dass

1) die Stoffe reversibel sind
2) Potentialdifferenzen vorhanden sind
3) keine Kompensation vorliegt.

α) Kommen für den kinetischen Zustand nur zwei Potentialwerte in Betracht[4]), so ist er von dem Mengenverhältniss der Stoffe unabhängig. (Vollständige Reversibilität.)

β) Kommen 4 oder 6 oder mehr Potentialwerte durch Reaktion von 2 oder 3 oder mehr Stoffen in Betracht[5]), so kommen die Mengen der Stoffe in ein konstantes durch das Massengesetz geregeltes Verhältnis. (Unvollständige Reversibilität.)

c) In einem Gemisch von Stoffen verschiedener Potentialwerte, bestimmt der höchste Wert das Potential, unter der Bedingung, dass kein kinetischer Zustand innerhalb des Stoffgemisches herrscht. (Verallgemeinertes Mischungsgesetz[6]).

1) pag. 30. 2) pag. 28. 3) pag. 31—34. 4) pag. 34. 5) pag. 33. 6) pag. 36.

d) Findet ein kinetischer Zustand innerhalb eines Stoffgemisches statt, so kann der Potentialwert jeden beliebigen Wert[1]) innerhalb der beiden äussersten annehmen und hängt ab[2])
   1) von der Wahl des Vergleichspotentials
   2) von dem Mengenverhältnis der Stoffe.

e) Inkonstante Ketten können dadurch relativ konstant gemacht werden[3]), dass wir den bei Stromarbeit auftretenden kinetischen Zustand aufheben, was erreicht werden kann durch Zusatz von nicht reversiblen Stoffen von der Eigenschaft, dass sie
   1) die durch Stromarbeit auftretenden Reaktionsprodukte im Entstehungsmomente vernichten.
   2) in ihrem Potentialwert nicht höher als der des zu messenden Stoffes stehen.

f) Transformation des chemischen Potentials[4]).
   α) Transformation durch einen nicht reversiblen und einen reversiblen Stoff[5]): Diese ist gegeben durch Reaktion eines nicht reversiblen Stoffes mit einem reversiblen Stoff, wobei der Potentialwert des nicht reversiblen Stoffes zwischen den zwei Potentialwerten zweier benachbarter Oxydationsstufen des reversiblen Stoffes stehen muss.

   Das System gelangt hierbei in einen Ruhezustand, der frei von dynamischem Gleichgewicht ist.

   β) Transformation durch zwei reversible Stoffe[6]). Unter günstigen Bedingungen kann Transformation durch zwei reversible Stoffe eintreten, doch gelangt hierbei das System nie in Ruhezustand, sondern das Gleichgewicht ist ein vollständig dynamisches, wobei die Transformation immer rückgängig wird.

   γ) Transformation zwischen zwei nicht reversiblen Stoffen ist unmöglich[7]).

Die Transformation des chem. Potentials gründet sich auf das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen[8]).

Die Möglichkeit diese Erscheinung der Potentialtransformation technisch verwerten zu können, führte einerseits zu einer elektrischen Ausnützung[9]), indem man sich — bei räumlicher Trennung der Stoffe — eine Kette konstruiren kann, die anfänglich mit einer höheren Potentialdifferenz arbeitet, als sie den zur Arbeitsleistung verbrauchten Stoffen zukommt, andrerseits zu einer chemischen Ausnützung[10]), wobei alsdann bei einer Reaktion

---

1) pag. 26. 2) pag. 25, 26. 3) pag. 26, 36. 4) pag. 36 ff. 5) pag. 37. 6) pag. 41. 7) pag. 42. 8) pag. 38. 9) pag. 42. 10) pag. 43.

zwischen einem Oxydations- und Reduktionsmittel — also einem Ausgleich der Potentiale in einem und demselben Raume — offenbar eine Beschleunigung zu erwarten war.

Damit waren aber bekannte oxydativ-katalytische Erscheinungen wie die Reaktionsbeschleunigung bei der Oxydation der H_2SO_3 durch Luft durch zugesetzte Metallsalze einer Erklärung auf Grundlage einer stattfindenden Transformation zugänglich geworden.

H_2SO_3 [1]) und Luft sind beide vollständig nicht reversible Stoffe, zugesetzte Metallsalze bilden die reversiblen Stoffe und zur Erreichung einer Potentialtransformation [2]) war nur noch notwendig zu beweisen, dass H_2SO_3 oder Luft oder beide in ihren Potentialwerten zwischen den in Betracht kommenden Oxydationsstufen der betr. Metallsalze liegen. Für die als beste Katalysatoren bekannten Salze von Mangan, Kupfer Eisen und Kobalt haben wir deshalb die Transformation — die unter der Voraussetzung, dass der Luft kein höherer Potentialwert zukommt als dem H_2O_2 [3]), auf beiden Seiten stattfindet — nachgewiesen und die Transformationsbeträge [4]) auf elektronegativer und positiver Seite festgestellt.

Diese lassen sofort einen Rückschluss bezüglich der Güte des Katalysators d. i. des reversiblen Stoffes zu, unter der begründeten Annahme [5]), dass hauptsächlich die Transformation auf elektropositiver Seite, also der elektropositive Potentialwert, als ausschlaggebend auftritt, stimmen unsere aus den Transformationsbeträgen ableitbaren Folgerungen mit den von Binnecker dynamisch gefundenen Ergebnissen überein. Ebenso wird erklärbar, warum schweflige Säure von Luft in reinem Wasser rascher oxydirt wird, als in verdünnter H_2SO_4, was allen Erfahrungsthatsachen über Katalyse zu widersprechen schien. —

Nicht erklärbar bleibt allerdings, weshalb Cadmiumsulfat und andere Sulfate, von denen nicht zwei Oxydationsstufen bekannt sind, die also nicht reversibel sein können, ebenfalls beschleunigend wirken.

Es dürfte hierbei jedoch eine Vermehrung des Dissociationsgrades, und damit der Leitfähigkeit, die ja nur geringfügige Reaktionsbeschleunigung bedingen und wir hätten alsdann nicht nötig, die von L. Meyer gemachte und bisher unerwiesene Annahme der Existenz zweier Oxydationsstufen der betr. Stoffe, wenigstens in Lösung, zur Erklärung herbeizuziehen.

---

1) pag. 21, 64. 2) pag. 37. 3) pag. 56. 4) pag. 66. 5) pag. 68.

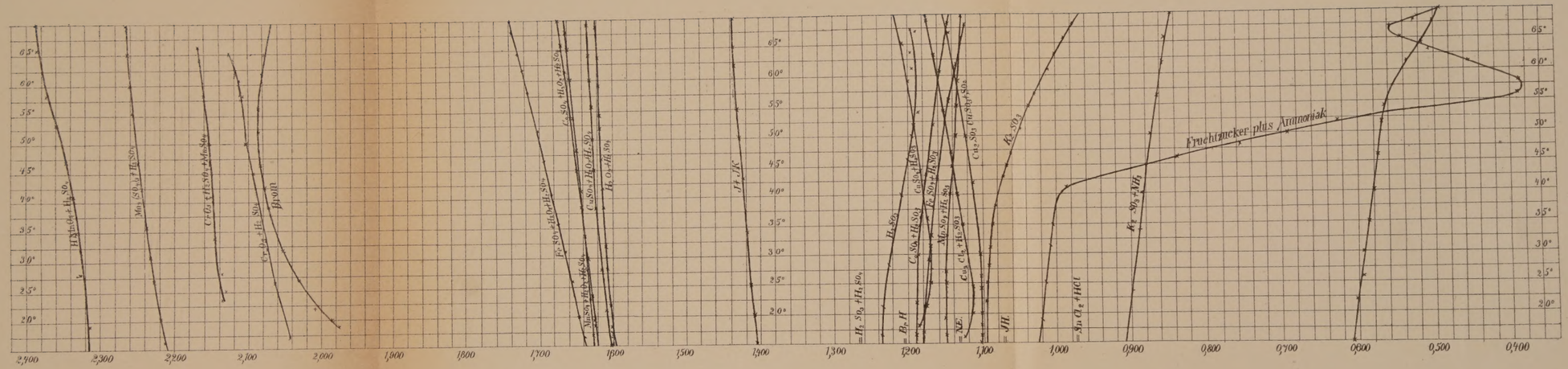
Dass die Leitfähigkeit bei der Katalyse der schwefligen Säure durch Luft ebenfalls eine Rolle spielt ist durch Binnecker erwiesen [1]), wenn er findet, dass in verdünnten Lösungen der Metallsalze die Katalyse vermehrt wird. Potentiell tritt ja durch die Verdünnung keine Aenderung nach Gesetz IV pag. 10, wenigstens keine bedeutende ein, also muss die Zunahme der Katalyse mit der Verdünnung auf die mit dieser zunehmenden Leitfähigkeit zurückgeführt werden.

Das eigentliche agens der Reaktionsbeschleunigung scheint jedoch die Potentialtransformation und der gleichzeitig vorhandene kinetische Zustand zu sein, und durch Metallsalze hervorgerufene oxydativ-katalytische Erscheinungen werden durch Annahme vermehrter Leitfähigkeit allein nicht erklärt werden können.

Die Transformation durch zwei reversible Stoffe [2]), die wie theoretisch abgeleitet, wegen des jeweils auftretenden kinetischen Zustandes nur einen vorübergehend auftretenden und wieder verschwindenden höheren Potentialwert erzeugt, konnten wir nur für $Cr O_3 + H_2 SO_4$ durch Zusatz von $Mn SO_4$ experimentell nachweisen, während sie für Säuren, wie $H Cl O_3$ aus den pag. 69, 70 angeführten Gründen experimentell einer Messung so gut wie nicht zugänglich war.

Für $Cr O_3 H_2 SO_4 + Mn SO_4$ ist jedoch die Transformation als erwiesen zu betrachten und damit dürfte die Erklärung der Beschleunigung einer Reaktion von $Cr O_3$ mit einem elektropositiven Stoff durch Zusatz von Mangansalz ebenfalls erbracht sein.

1) pag. 45. 2) pag. 41.


Erwärmung plus Ammoniak